

# **Unidirektionale Schaltprozesse auf Basis von cyclischen Pseudopeptiden**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Christina Tepper

geboren in Diepholz

Institut für Organische Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

2012



# **Unidirektionale Schaltprozesse auf Basis von cyclischen Pseudopeptiden**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2009 bis Oktober 2012 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gebhard Haberhauer am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 14.12.2012

Gutachter: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Prof. Dr. Georg Jansen

Vorsitzende: Prof. Dr. Karin Stachelscheid





# Inhalt

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Summary.....</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>11</b>
3.1	Wissenschaftlicher Hintergrund.....	11
3.1.1	Molekulare Maschinen .....	11
3.1.2	Biarylsysteme als Grundbaustein unidirektionaler Schalter .....	15
3.1.3	Redoxbetriebene Schalter.....	18
3.1.4	Säure/Base-Schalter .....	24
3.2	Zielsetzung .....	30
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>34</b>
4.1	Biphenylsysteme <b>2</b> , <b>3</b> und <b>4</b> .....	34
4.1.1	Darstellung der Biphenylsysteme <b>3</b> und <b>4</b> .....	34
4.1.2	Strukturuntersuchung des Biphenylsystems <b>2</b> .....	43
4.1.3	Strukturuntersuchung des Dimethoxybiphenylsystems <b>3</b> .....	48
4.1.4	Strukturuntersuchung des Dihydroxybiphenylsystems <b>4</b> .....	54
4.2	Redoxschalter.....	57
4.2.1	Darstellung des Disulfidsystems <b>26</b> .....	57
4.2.2	Bestimmung der Konformation des Disulfidsystems <b>26</b> .....	62
4.2.3	Elektrochemische Untersuchungen des Disulfidschalters <b>26</b> sowie des Referenzsystems <b>27</b> .....	67
4.2.4	Elektrochemische Untersuchungen des Redoxschalters <b>1</b> sowie des Referenzsystems <b>33</b> .....	70
4.3	Säure/Base-Schalter .....	77
4.3.1	Darstellung der Testsysteme <b>7</b> und <b>34</b> bis <b>36</b> .....	77
4.3.2	Darstellung des Hydroxyphenylpyridinsystems <b>9</b> .....	78
4.3.3	Darstellung des Hydroxyphenylpyridinsystems <b>10</b> .....	83
4.3.4	Schaltung der Säure/Base-abhängigen Referenzsysteme .....	88

4.3.5	Bestimmung der Konformation der Phenylpyridinsysteme <b>9</b> und <b>41</b> .....	94
4.3.6	Schaltung der Phenylpyridinsysteme <b>9</b> und <b>41</b> .....	98
4.3.7	Bestimmung der Konformation des Methoxyphenylpyridinsystems <b>47</b> .....	100
4.3.8	Schaltung des Methoxyphenylpyridinsystems <b>47</b> .....	105
<b>5</b>	<b>Präparativer Teil</b> .....	<b>107</b>
5.1	Präparatives Arbeiten .....	107
5.2	Synthese der Biphenylsysteme <b>3</b> und <b>4</b> .....	110
5.2.1	2-Iod-4-methylphenol ( <b>18</b> ) .....	110
5.2.2	3-Iod-4-methoxytoluol ( <b>19</b> ) .....	111
5.2.3	2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethylbiphenyl ( <b>12</b> ) .....	113
5.2.4	2,2'-Dimethoxy-5,5'-bis(brommethyl)biphenyl ( <b>21</b> ) .....	114
5.2.5	Dimethoxybiphenylsystem <b>3</b> .....	116
5.2.6	5,5'-Dimethyl-2,2'-biphenol ( <b>22</b> ) .....	118
5.2.7	2,2'-(5,5'-Dimethylbiphenyl)- <i>tert</i> -butyldicarbonat ( <b>23</b> ) .....	119
5.2.8	2,2'-(5,5'-Di(brommethyl)biphenyl)- <i>tert</i> -butyldicarbonat ( <b>24</b> ) .....	121
5.2.9	Di-Boc-biphenylsystem <b>25</b> .....	123
5.2.10	Dihydroxybiphenylsystem <b>4</b> .....	125
5.3	Synthese des Disulfidbiphenylsystems <b>26</b> .....	128
5.3.1	O,O'-5,5'-Dimethyl-2,2'-bis(dimethylthiocarbamat)biphenyl ( <b>28</b> ) .....	128
5.3.2	S,S'-5,5'-Dimethyl-2,2'-bis(dimethylthiocarbamat)biphenyl ( <b>30</b> ) .....	130
5.3.3	2,9-Dimethyldibenzo[c,e][1,2]dithiin ( <b>27</b> ) .....	131
5.3.4	2,9-Bis(brommethyl)dibenzo[c,e][1,2]dithiin ( <b>31</b> ) .....	133
5.3.5	Disulfidbiphenylsystem <b>26</b> .....	134
5.4	Synthese der Methoxy- und Hydroxyphenylpyridinsysteme <b>9</b> , <b>41</b> und <b>47</b> .....	137
5.4.1	Methoxyphenylpyridinsystem <b>41</b> .....	137
5.4.2	Hydroxyphenylpyridinsystem <b>9</b> .....	139
5.4.3	3-(4-(Hydroxymethyl)-2-pyridinyl)-4-methoxybenzaldehyd ( <b>45</b> ) .....	141

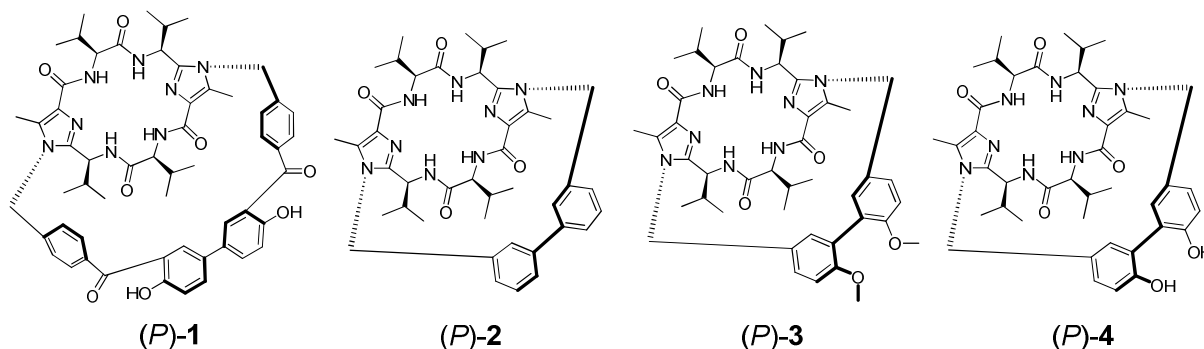
5.4.4	1-(4-(Hydroxymethyl)-2-pyridinyl)-2-methoxy-5-(hydroxymethyl)benzol (42) .....	143
5.4.5	1-(4-(Brommethyl)pyridin-2-yl)-2-methoxy-5-(brommethyl)benzol (46)	145
5.4.6	Methoxyphenylpyridinsystem 47 .....	146
5.4.7	2-(2-Methoxyphenyl)pyridin (34) .....	149
5.4.8	2-(2-Methoxyphenyl)-3-methylpyridin (35) .....	151
5.4.9	2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (7).....	153
5.4.10	2-(2-Hydroxyphenyl)-3-methylpyridin (36) .....	155
5.4.11	4-(Hydroxymethyl)-2-iodphenol (49) .....	157
5.4.12	2-Iod-4-(methyl- <i>tert</i> -butylcarbonat)-phenyl- <i>tert</i> -butylcarbonat (52) ..	158
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>160</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>167</b>
7.1	NMR-Anhang.....	167
7.2	Röntgenstrukturanalyse.....	181
7.3	Abkürzungsverzeichnis.....	187
7.4	Publikationsliste.....	189
7.5	Lebenslauf .....	190
7.6	Erklärung .....	192
7.7	Danksagung .....	193



## 1 Zusammenfassung

Das Gebiet der synthetischen molekularen Schalter und Motoren wächst seit einigen Jahren stetig an.<sup>[1,2]</sup> Auf der Natur beruhend können die heutigen Systeme hingegen noch nicht mit ihren natürlichen Vorbildern konkurrieren.<sup>[3]</sup> Allerdings gelang es bisher erfolgreich, unidirektionale Schalter und Motoren zu entwickeln, deren Bewegung gezielt gesteuert werden kann und somit die Grundlage schaffen, um auf molekularer Ebene Arbeit zu verrichten. In dieser Arbeit wird auf die Entwicklung neuer unidirektionaler Systeme und ihrer Schaltprozesse eingegangen.

Im ersten Teil wurde die Anwendung von Biphenylsystemen als Grundelement für unidirektionale Schalter untersucht. Bei diesen sollte mittels energetischer Diskriminierung ein Konformer stabilisiert werden, um auf diesem Wege prinzipiell einen unidirektionalen Bewegungsablauf zu ermöglichen. Ferner sollten diese im Vergleich zu dem bekannten Redoxschalter (*P*)-1<sup>[21]</sup> einen größeren Diederwinkel an der Biarylbindungsachse aufweisen, um so eine größere Bewegungsamplitude zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die drei Systeme **2**, **3** und **4** gewählt (Abbildung 1.1). Während **2** bereits im Arbeitskreis vorlag, wurden **3** und **4** erfolgreich synthetisiert.



**Abbildung 1.1:** Redoxschalter (*P*)-1; Zielverbindungen (*P*)-2, (*P*)-3 und (*P*)-4.

In allen drei Fällen konnte die vorliegende Konformation als *P* mittels theoretischer Berechnungen und der Aufnahme von NOESY-Spektren bestimmt werden. Bei **2** konnte ferner die Struktur im Festkörper ermittelt werden. Die berechneten Diederwinkel sind in Tabelle 1 aufgelistet.

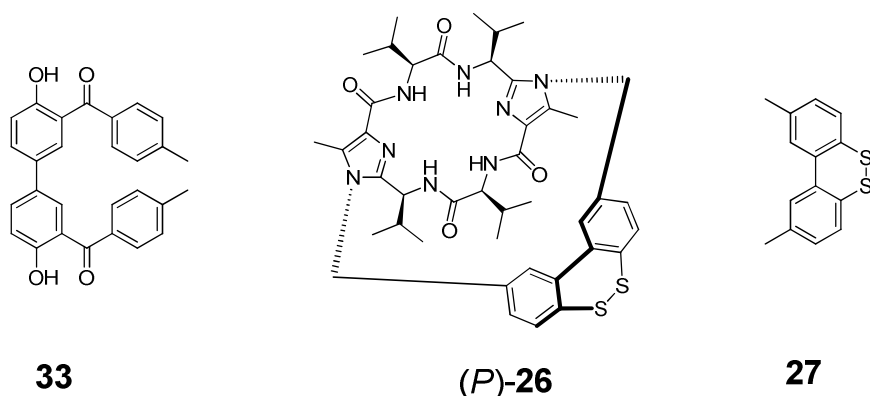
**Tabelle 1:** Berechnete Diederwinkel der Verbindungen **1** bis **4**.

Substanz	Diederwinkel der Biarylbindungsachse
( <i>P</i> )- <b>1</b>	43°
( <i>P</i> )- <b>2</b>	40°
( <i>P</i> )- <b>3</b>	63°
( <i>P</i> )- <b>4</b>	51°

Aus diesen ist zu erkennen, dass bei dem Biphenylsystem (*P*)-**2** keine Vergrößerung des Winkels auftritt. Durch Anbringung von Substituenten in *ortho* Position zur Biarylbindungsachse stellte sich jedoch der gewünschte Effekt ein. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist der Winkel der Dihydroxyverbindung (*P*)-**4** etwas kleiner im Vergleich zum entsprechenden Dimethoxysystem (*P*)-**3**.

Zusammenfassend konnte die Konformation bestimmt, sowie die Vergrößerung des Diederwinkels der Biarylbindungsachse im Vergleich mit (*P*)-**1** bei den Systemen (*P*)-**3** und (*P*)-**4** erfolgreich realisiert werden. Beruhend auf den Biphenylverbindungen sollte somit eine unidirektionale Schaltung von ähnlichen Systemen möglich sein.

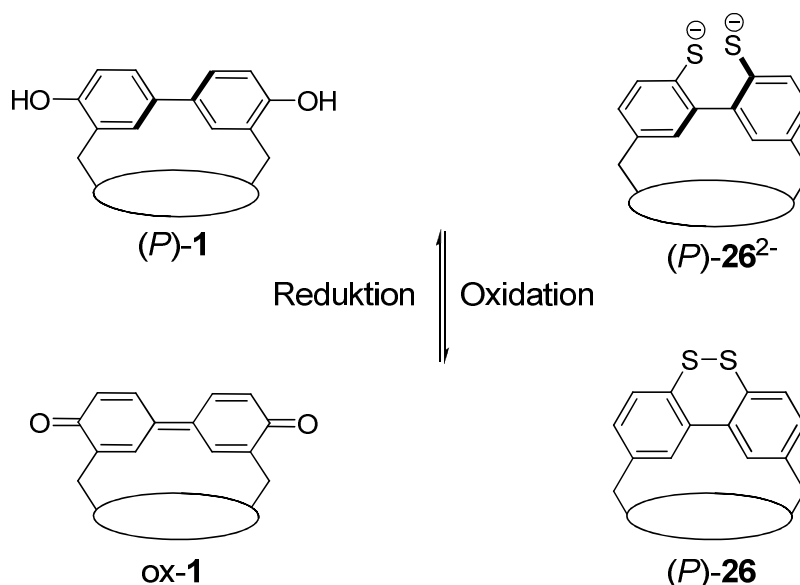
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde sich mit den unidirektionalen Redoxschaltern (*P*)-**1** und (*P*)-**26** (Abbildung 1.2) beschäftigt. Das System (*P*)-**1** sowie dessen Referenz **33** wurden bereits teilweise in einer vorangegangenen Arbeit untersucht.<sup>[21]</sup> Hier sollten ergänzend die elektrochemischen Untersuchungen vorgenommen werden.

**Abbildung 1.2:** Biphenolreferenz **33**, redoxaktives Disulfidsystem (*P*)-**26** und dessen Referenz **27**.

Zunächst wurden die Oxidation und Reduktion der Hydrochinon/Chinon-Systeme (*P*)-**1** (Schema 1.1) und dessen Referenzsystems **33** erfolgreich mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Oxidation des Referenzsystems **33** erfolgte bei einer Spannung von 1.42 V zum entsprechenden chinoiden System, während die

Reduktion bei 0.89 V und 0.51 V beobachtet werden konnte. Das Oxidationspotential für den Redoxschalter (*P*)-**1** konnte bei einer Spannung von 1.61 V und die Reduktionspotentiale konnten bei 0.52 V und -0.11 V nachgewiesen werden. Die Schaltung beider Systeme konnte ferner unter gleichzeitiger Aufnahme von UV-Spektren betrachtet werden. Die Schaltung der Systeme konnte somit erfolgreich nachgewiesen werden.

Nach der gelungenen Synthese des Disulfidschalters **26** und des entsprechenden Referenzsystems **27**, erfolgte zunächst die Bestimmung der Konformation von **26** unter Aufnahme von NOESY-Spektren und Durchführung theoretischer Berechnungen. Aus diesen Daten konnte die *P*-Konformation mit einem berechneten Diederwinkel von 33° ermittelt werden. Ferner wurden die Strukturen und die relativen Energien der entsprechenden Dianionen berechnet (*M* und *P*). Aus diesen konnte die Konformation des Dianions **26**<sup>2-</sup> als *P* und der Diederwinkel für dieses Konformer auf 135° bestimmt werden. Bei erfolgreicher Reduktion wird somit eine Amplitude von etwa 100° erreicht, dessen Bewegung unidirektional verläuft.

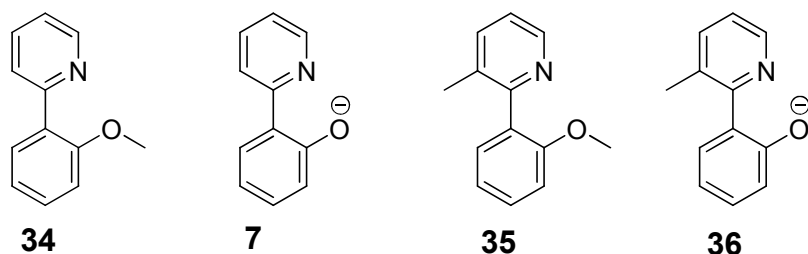


**Schema 1.1:** Schaltprinzip der beiden Redoxschalter (*P*)-**1** und (*P*)-**26**.

Anschließend erfolgte die cyclovoltammetrische Untersuchung dieser beiden Systeme. Dabei konnte für das Referenzsystem **27** im Vergleich mit Literaturdaten<sup>[29]</sup> eine erfolgreiche Reduktion bei -1.47 V und die dazu gehörige Oxidation bei -0.43 und -0.03 V nachgewiesen werden. Der entsprechende Disulfidschalter (*P*)-**26** wies ein Potential bei -1.82 V auf, welches der erfolgreichen Reduktion zugeordnet werden konnte. Die Oxidation konnte im Cyclovoltammogramm leider nicht erkannt werden, allerdings konnte das System nach nasschemischer Aufarbeitung wieder

sauber isoliert werden. Die spektroelektrochemische Untersuchung konnten sowohl für das Referenzsystem **27** als auch für den Disulfidschalter (*P*)-**26** nicht durchgeführt werden, da als Arbeitselektrode in diesem Fall nur ein Platin-Netz zur Verfügung stand und Sulfide beziehungsweise Thiole an diesen zur irreversiblen Adsorption neigen.<sup>[30b]</sup>

Der dritte Teil dieser Arbeit beinhaltete die Synthese und Untersuchung neuer Säure/Base-Schalter. Zu diesem Zweck wurden Methoxy- und Hydroxyphenylpyridinsysteme gewählt. Zunächst wurden die Untersuchungen an den Testsystemen **7** und **34** bis **36** durchgeführt (Abbildung 1.3). Bei diesen Systemen wurde durch Protonierung des Pyridinstickstoffs ein kleinerer Diederwinkel  $\theta_{\text{N-C-C-C(O)}}$  und mittels Deprotonierung ein größerer erhalten.

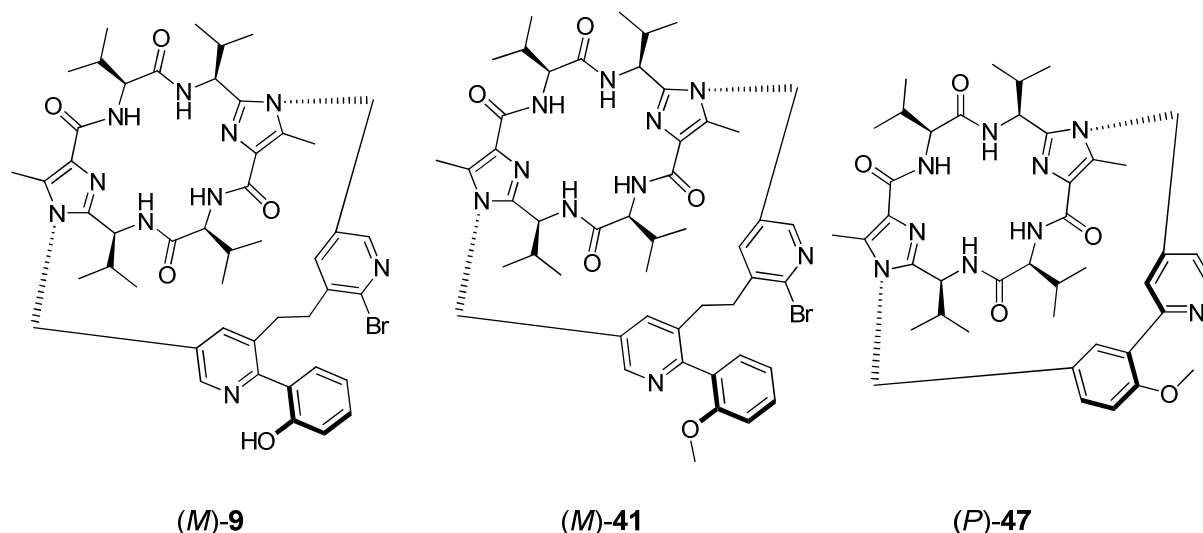


**Abbildung 1.3:** Testsysteme **7** und **34** bis **36**.

Hier konnte eine erfolgreiche Schaltung nach Zugabe von TFA und TBAF mittels der Aufnahme von UV-Spektren nachgewiesen werden. Die Bewegung verlief jedoch bei allen vier Systemen bei makroskopischer Betrachtung nicht unidirektional. Nur die Systeme **35** und **36** konnten auf molekularer Ebene eine unidirektionale Rotation durch Einführung einer Rotationsbarriere vollziehen.<sup>[35]</sup>

Durch Anbringung an cyclische Pseudopeptide gelang die Synthese der gewünschten Schalter (*M*)-**9**, (*M*)-**41** und (*P*)-**47** (Abbildung 1.4).





**Abbildung 1.4:** Zielverbindungen (M)-9, (M)-41 und (P)-47.

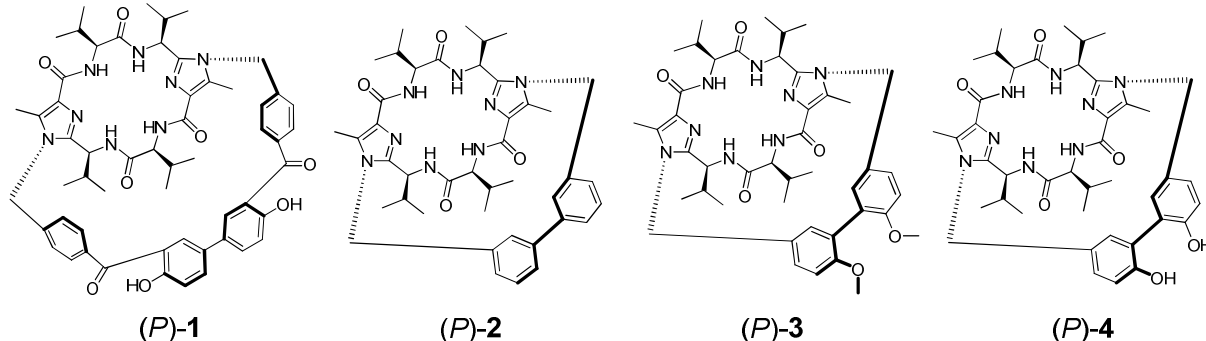
Zunächst erfolgte die Bestimmung der Konformation an der Phenylpyridinbindungsachse der Systeme **9** und **41**. Hierzu wurden theoretische Berechnungen durchgeführt, aus denen die relativen Stabilitäten sowie die simulierten CD-Spektren erhalten wurden. Aus VT-<sup>1</sup>H-NMR-Messungen sowie durch Vergleich mit experimentell bestimmten CD-Spektren ging hervor, dass nur für das Methoxyderivat **41** ein Überschuss für ein Konformer (*M*) vorlag. Die Schaltung beider Systeme konnte allerdings mittels CD- und UV-Spektroskopie verfolgt werden. In Summe erfolgte eine unidirektionale Schaltung nur für das System **41**.<sup>[35]</sup>

Die Bestimmung der Konformation von **47** erfolgte durch theoretische Berechnung der Strukturen und relativen Energien der beiden Konformere und unter Aufnahme des NOESY-Spektrums. Aus diesen Daten konnte eindeutig das *P*-Isomer als vorliegendes mit einem Diederwinkel von 52° bestimmt werden. Ferner wurden die Strukturen und die relativen Energien der entsprechenden protonierten Verbindungen berechnet (*M* und *P*). Dabei stellte sich heraus, dass das *M*-Isomer kein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt. Somit konnte aus diesen die Konformation des protonierten Systems **47H**<sup>+</sup> als *P* und der Diederwinkel für dieses Konformer auf 25° bestimmt werden. Die resultierende Bewegungsamplitude bei Protonierung und Deprotonierung beträgt damit etwa 27°. Der Schaltprozess wurde durch Aufnahme von UV- und CD-Spektren verfolgt.

## 2 Summary

In recent years the field of synthetic molecular switches and motors grew continuously.<sup>[1,2]</sup> But the actual known artificial machines cannot compete against their natural counterparts.<sup>[3]</sup> However, it was possible to develop unidirectional switches, which movement could be controlled selectively. This is the basic to perform work on molecular level. In this work the development of new unidirectional systems and their switching processes were studied.

In the first part the application of biphenyl systems as basic units for unidirectional switches were investigated. In these systems one conformer should be stabilized by energetic discrimination in order to make unidirectional movement possible. Furthermore, they should have a larger dihedral angle at the biaryl binding axis than the already known redox switch (*P*)-**1**<sup>[21]</sup> and therefore the resulting amplitude of movement should be larger. For this purpose the three systems **2**, **3** and **4** were selected (Figure 1). While **2** already exists in the working group, **3** and **4** had to be synthesized.



**Figure 1:** Known redox switch (*P*)-**1**, biphenyl systems (*P*)-**2**, (*P*)-**3** and (*P*)-**4**.

The conformation in all three cases was determined by theoretical calculation and by the NOESY spectra. In addition the solid state structure of **2** was identified. The calculated dihedral angles are listed in Table 1.

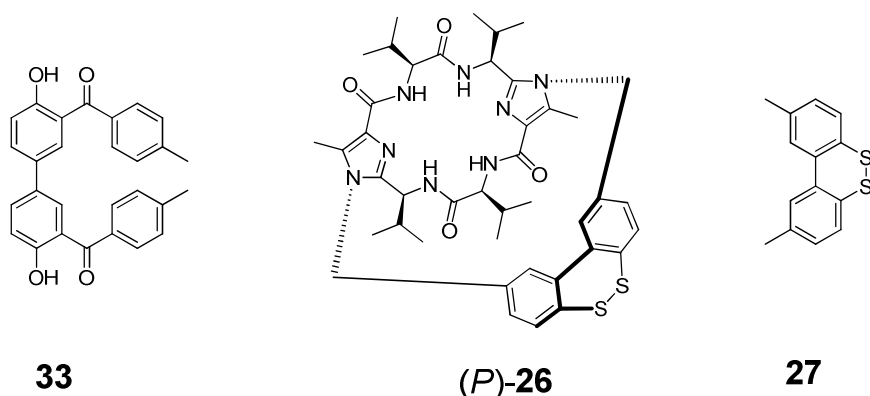
**Table 1:** Calculated dihedral angles of the compounds **1** to **4**.

Substance	Dihedral angle of the biaryl binding axis
( <i>P</i> )- <b>1</b>	43°
( <i>P</i> )- <b>2</b>	40°
( <i>P</i> )- <b>3</b>	63°
( <i>P</i> )- <b>4</b>	51°

The biphenyl system (*P*)-**2** shows no enlargement of the angle compared to (*P*)-**1**. Introducing of ligands at the *ortho* position to the biaryl binding axis led to the desired effect. Due to hydrogen bonds the dihedral angle of the dihydroxy compound (*P*)-**4** is a little bit smaller in comparison to the corresponding dimethoxy system (*P*)-**3**.

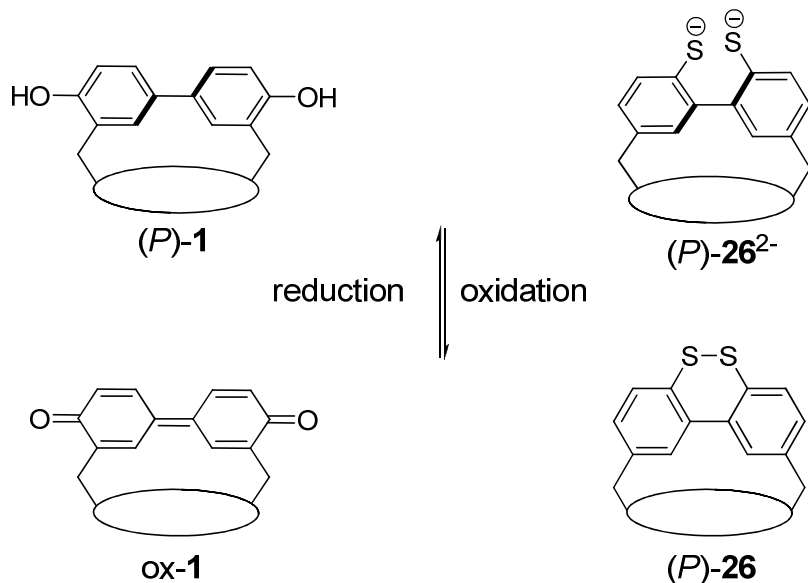
Therefore the conformation could be determined and the enlargement of the dihedral angle of the biaryl binding axis in comparison to the system (*P*)-**1** was successfully realized in the case of (*P*)-**3** and (*P*)-**4**. Based on biphenyl systems unidirectional movement of analog systems should be possible.

The second part of this work dealt with the unidirectional redox switches (*P*)-**1** and (*P*)-**26** (Figure 2). The system (*P*)-**1** as well as its reference **33** were partial studied in a previous work.<sup>[21]</sup> The electrochemical investigations should be added in this work.

**Figure 2:** Biphenyl reference **33**, redox active disulfid system (*P*)-**26** und its reference **27**.

First the oxidation and reduction of the hydroquinone/quinone system (*P*)-**1** (Scheme 2.1) and its reference **33** were successful studied using cyclic voltammetry. The oxidation of **33** occurred at a potential of 1.42 V to the corresponding quinone system. The back-reduction could be observed at 0.89 V and 0.51 V. The measured oxidation potential of the redox switch (*P*)-**1** could be observed at 1.61 V and the reduction potentials at 0.52 V and -0.11 V. Furthermore, the switching process of both systems could be monitored using UV spectroscopy.

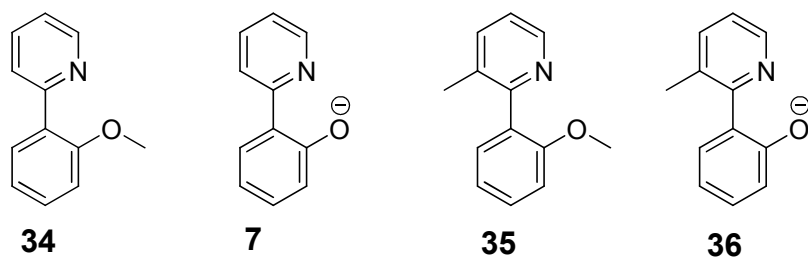
After the successful synthesis of the disulfide switch **26** and the corresponding reference system **27**, the conformation of **26** was determined as *P* by the use of theoretical calculation and by the NOESY spectrum. The dihedral angle was calculated to be 33°. Further the structures and relative energies of the corresponding dianions (*M* and *P*) were calculated. The *P* isomer emerged as the stable conformation with a dihedral angle of 135°. Hence the amplitude of the rotation should be about 100°, when the system is reduced.



**Scheme 2.1:** Principle of the switching process of the redox active systems (*P*)-**1** and (*P*)-**26**.

Afterwards the cyclic voltammetry investigations were carried out. For the reference system a successful reduction could be detected at -1.47 V in comparison with literature.<sup>[29]</sup> The corresponding oxidation peaks could be observed at -0.43 V and -0.03 V. The disulfide switch (*P*)-**26** shows a reduction potential at -1.82 V. A hint for the oxidation could not be seen in the voltammogram, but after wet chemical purification the disulfide system could be isolated again. The spectroelectrochemical analysis could not be performed neither for the reference **27** nor the switch (*P*)-**26**, because in this case only a Pt net as working electrode was available and sulfides respectively thiols could be irreversible adsorbed on them.<sup>[30b]</sup>

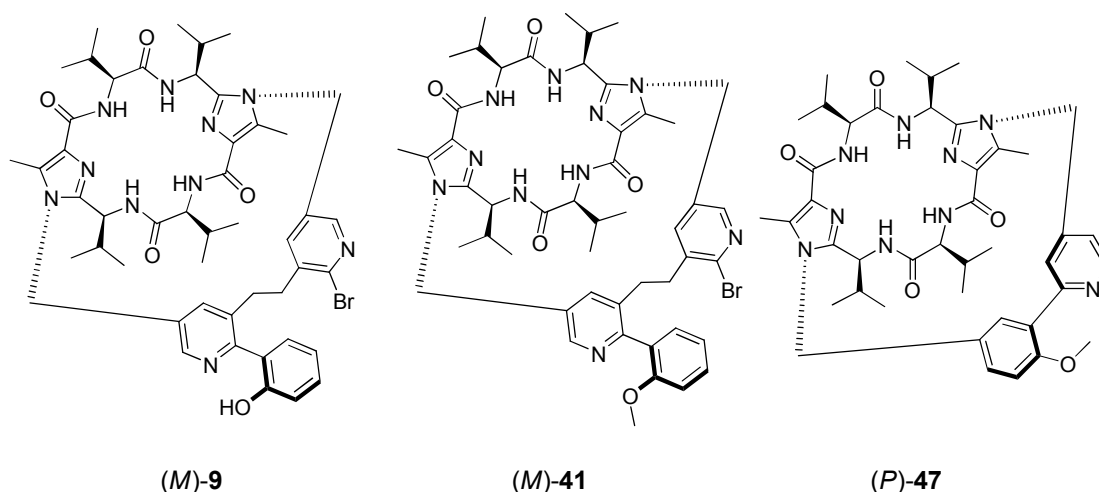
The third part of this work contains the synthesis and analysis of new acid/base switches. For this application methoxy- and hydroxyphenyl pyridine systems were selected. In the first instance the investigations were carried out at the test systems **7** and **34** to **36** (Figure 3). The protonation of the pyridine nitrogen led to a decrease of the dihedral angle  $\theta_{\text{N-C-C-C(O)}}$  while deprotonation led to an increase.



**Figure 3:** Test systems **7** and **34** to **36**.

The successful switching process by addition of TFA and respectively TBAF could be observed by recording UV spectra. But the movement of all four systems is not unidirectional at the macroscopic level. Only the systems **35** and **36** performed on the molecular level a unidirectional rotation due to the introduction of a rotational barrier.<sup>[35]</sup>

Introducing such a switching element to a cyclopeptidic scaffold the synthesis of the desired switches (*M*)-**9**, (*M*)-**41** and (*P*)-**47** were achieved (Figure 4).



**Figure 4:** Target molecules (*M*)-**9**, (*M*)-**41** and (*P*)-**47**.

Initially the determination of the conformation of the phenyl pyridine binding axis of the systems **9** and **41** were carried out using theoretical calculation of the relative energies of the different conformers and simulation of the corresponding CD spectra in comparison with CD and VT-<sup>1</sup>H-NMR spectroscopic measurements. Only for the methoxy derivative an excess in favor for (*M*)-**41** could be determined. The switching of both systems could be observed using CD and UV spectroscopic measurements. In sum just the methoxy system (*M*)-**41** carried out a unidirectional rotation.<sup>[35]</sup>

The determination of the conformation of **47** was carried out using theoretical calculation of the structures and relative energies of the conformers in comparison with the NOESY spectrum. Out of this information the *P* isomer could be identified as the existing one with a dihedral angle of 52°. The structures and energies of the

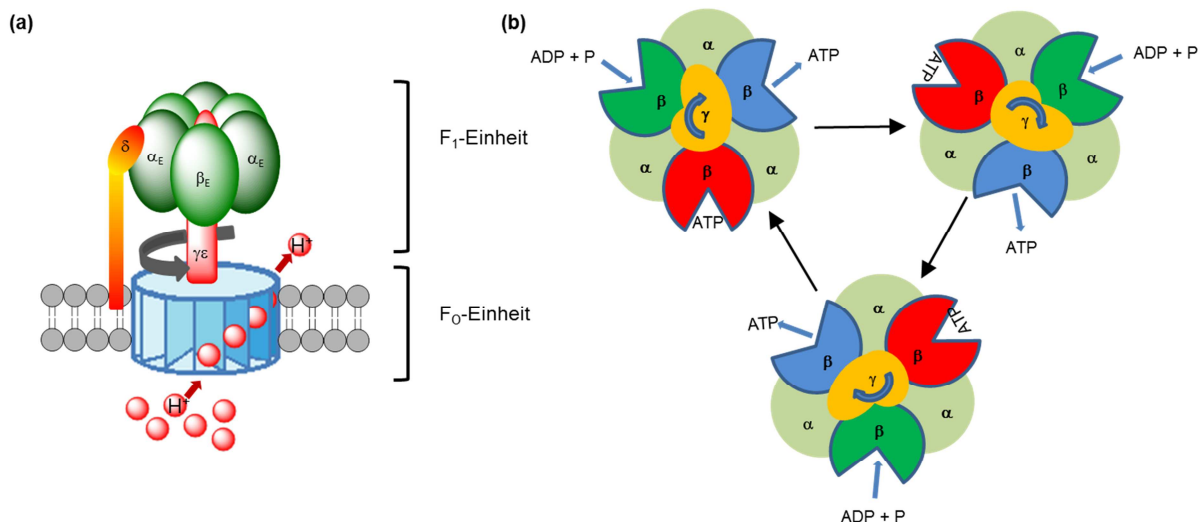
corresponding protonated species were carried out, too. Thereby the *M* isomer proved to be not a minimum on the potential hyper surface. Consequently the *P* isomer of the protonated species should be present. The dihedral angle of it was determined to be 25°. Therefore the resulting amplitude of movement by protonation und deprotonation amounts to be 27°. The switching process was observed by the use of CD and UV spectroscopy.

### 3 Einleitung

#### 3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

##### 3.1.1 Molekulare Maschinen

Das Gebiet der artifiziellen molekularen Maschinen gewinnt immer mehr an Bedeutung. Prinzipiell beruhen diese Maschinen auf ihren biologischen Vorbildern, besitzen bei Weitem aber noch nicht deren Komplexität oder Funktion.<sup>[1,2]</sup> In der Natur bedingen solche Prozesse einander. Die Aktion einer Komponente löst die Reaktion einer anderen aus, so dass ein dynamischer Zustand vorliegt. Eines der bekanntesten Beispiele einer molekularen Maschine in der Natur stellt die ATP-Synthase dar.<sup>[3]</sup> Diese ist aus den beiden Einheiten  $F_O$  und  $F_1$  aufgebaut (Abbildung 3.1a).  $F_O$  ist ein in die Membran eingefasster, wasserunlöslicher Protonenkanal, während  $F_1$  ein wasserlösliches peripheres Membranprotein ist. Dieses ist unter anderem aus jeweils drei  $\alpha_E$  und  $\beta_E$ -Einheiten aufgebaut, welche alternierend angeordnet sind. Jeweils ein  $\alpha_E$ - und ein  $\beta_E$ -Segment bilden ein Zentrum, wobei nur das  $\beta$ -Segment die ATP-Synthesereaktion katalysiert.



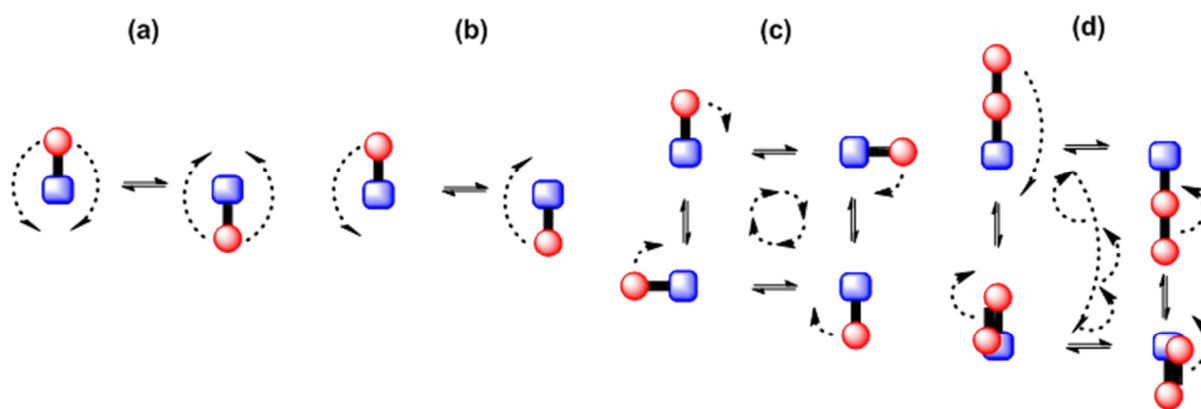
**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellungen der ATP-Synthase: (a) Seitenansicht der ATP-Synthase; (b) Betrachtung der ATP-Synthase von oben mit den katalytischen Zentren: grün: ADP und P werden gebunden: starke Wechselwirkungen, rot: katalytisch aktiver Zustand führt zur Bildung des ATPs, blau: ATP wird freigesetzt: schwache Wechselwirkungen; ATP: Adenosintriphosphat, ADP: Adenosindiphosphat, P: Phosphat.

Die treibende Kraft ist der Abbau eines Protonengradienten durch den  $F_O$ -Teil, welche die Rotation der  $\gamma$ -Einheit bewirkt. Der Gradient wird über die Atmungskette

bzw. über Photolyse aufgebaut. Diese Drehbewegung erfolgt dabei ausschließlich in eine Richtung. Jede 120°-Drehung ändert die Konformation der einzelnen  $\alpha\beta$ -Zentren und führt damit verbunden zu einer Änderung ihrer Aktivität (Abbildung 3.1b) und zur Synthese von Adenosintriphosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat (P). Dabei ist zu beachten, dass die aktiven Zentren selber nicht an der Rotationsbewegung teilhaben. Die ATP-Synthase ist damit eine Art Umspannwerk. Anstatt jedoch unterschiedliche Spannungsebenen ineinander zu transformieren, gelingt ihr dies mit Energie. Der Anfangs herrschende Protonengradient stellt vorhandene potentielle Energie dar, welche zunächst in Rotationsenergie und letztlich in lagerbare chemische Energie umgewandelt wird.

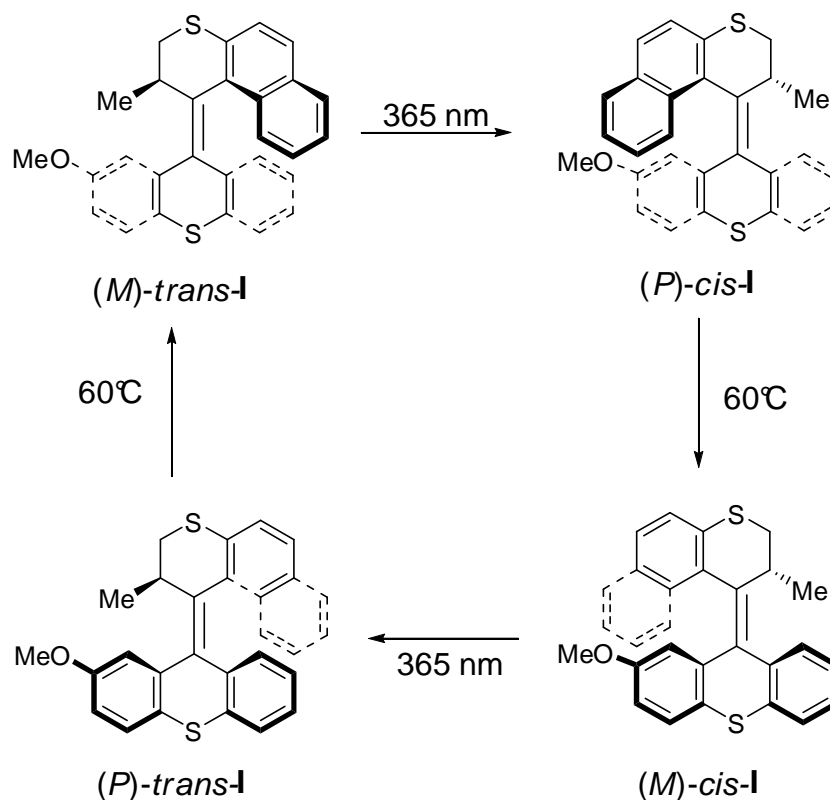
Das Gebiet der artifiziellen Maschinen ist längst nicht so weit fortgeschritten. Diese künstlichen Maschinen werden unterteilt in Schalter und Motoren und vollziehen nach Zugabe eines Stimulus eine Bewegung, welche bestimmten Kriterien unterliegt.<sup>[1,2]</sup> Erfolgt diese nur in eine Richtung, so wird sie als unidirektional bezeichnet. Eine unidirektionale Bewegung ist eine Grundvoraussetzung für einen molekularen Motor und nur durch diese kann Arbeit verrichtet werden. Ferner wird die Ausführung und Art der Bewegung beurteilt, also der Weg der vom System eingeschlagen wird, um auf einen Stimulus zu reagieren. Wenn das System auf dem gleichen Weg wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, so ist das System in Form seiner Bewegung eine Funktion seines Zustandes und gehört somit zur Klasse der Schalter. Dabei ist es egal, ob das System auf einem unidirektionalen (Schema 3.1b) oder beispielsweise bidirektionalen (Schema 3.1a) Mechanismus in einen zweiten Zustand gelangt, da er auf seinem Rückweg in den Ausgangszustand den gleichen Weg einschlägt und somit die vorher geleistete Arbeit negiert. Erfolgt die Rückkehr in den anfänglich vorliegenden Zustand in Form seiner Bewegung jedoch über einen anderen Weg und ist diese Bewegung unidirektional, so wird das System als Motor bezeichnet (Schema 3.1c und d). Motoren werden allgemein als Funktion ihrer Trajektorie definiert, also ihrer Bewegung im Raum. Viele Beispiele für Schalter,<sup>[4]</sup> Motoren<sup>[5]</sup> und Shuttles,<sup>[6]</sup> die photochemisch, pH-Wert abhängig, mittels Komplexierung oder mit Hilfe von Elektronenprozessen (elektrochemisch) angetrieben werden, sind bis heute bekannt.





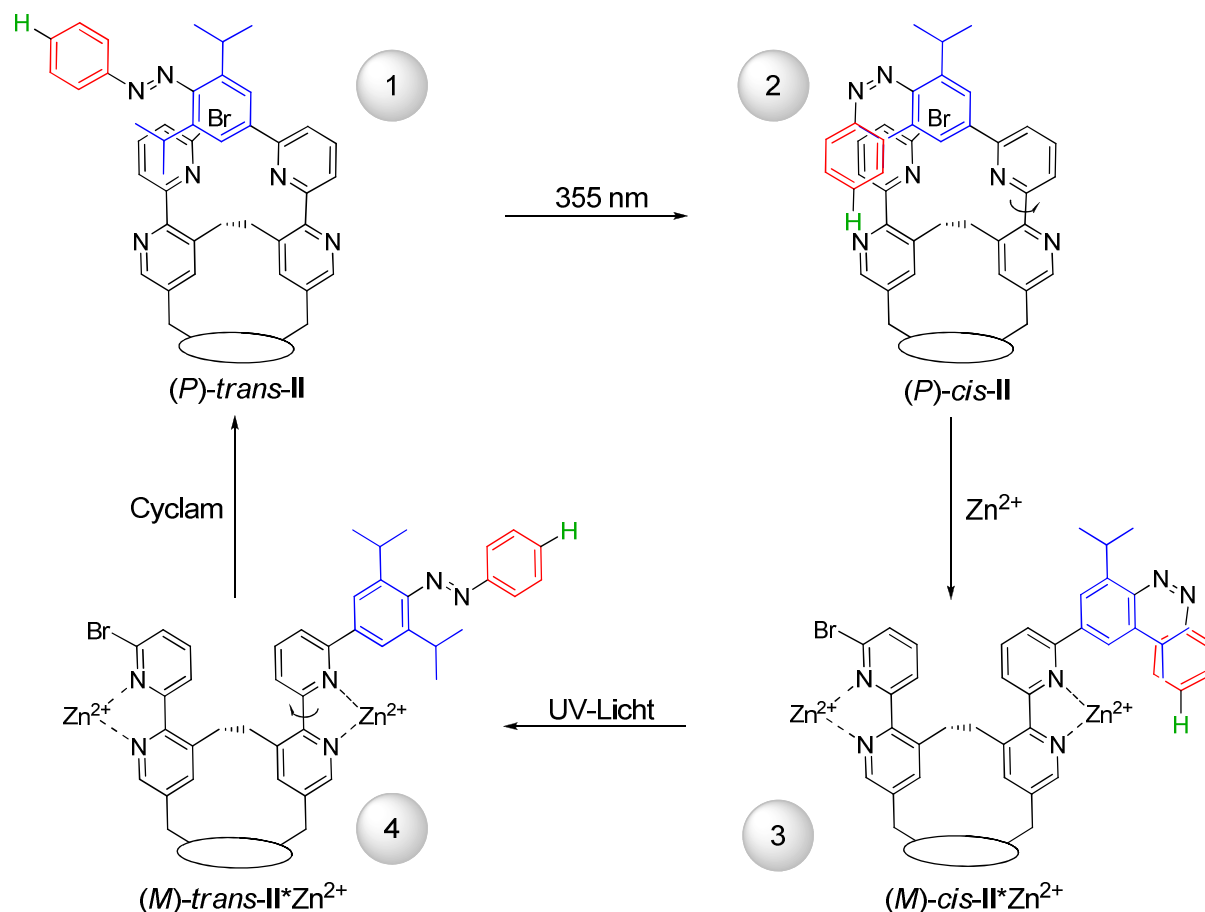
**Schema 3.1:** Schematische Darstellung der Bewegungsabläufe von Schaltern und Motoren: (a) bidirektionaler Schalter; (b) unidirektionaler Schalter; (c) Motor mit vier Teilrotationen à  $90^\circ$ ; (d) Schubmotor mit zwei Rotationsprozessen à  $180^\circ$  und zwei Klappprozessen.

In Schema 3.1c ist ein Beispiel für einen molekularen Motor mit einer Gesamtrotation von  $360^\circ$  aufgeteilt in vier Teilrotationen gezeigt. Dieses Bewegungskonzept wurde beispielsweise von Feringa *et al.* genutzt und realisiert<sup>[5]</sup> und ein Beispiel ist in Schema 3.2 abgebildet.<sup>[5a]</sup>



Isomerisierung unterliegt. Als letztes erfolgt erneut eine thermisch hervorgerufene Helixinversion zu dem stabileren (*M*)-*trans*-I. Als Gesamtprozess findet somit eine Rotation um 360° statt.<sup>[5a]</sup>

Schema 3.1d zeigt eine zweite Möglichkeit einen molekularen Motor zu verwirklichen. Dieses Konzept umfasst zwei verknüpfte Prozesse: Es erfolgt zum einen eine Teilrotation um 180° (Schema 3.1d oben links und unten rechts) und zum anderen das Ein- und Ausklappen eines Schubblattes (Schema 3.1d oben rechts und unten links). Das System durchläuft somit vier gerichtete Zustände, welche mit unidirektionalen Bewegungen verbunden sind und kehrt auf einem anderen Weg in seinen Ausgangszustand zurück. Diesem Prinzip bediente sich Haberhauer und publizierte 2011 einen molekularen Vier-Takt-Schubmotor.<sup>[7]</sup>



**Schema 3.3:** Molekularer Vier-Takt-Schubmotor II von Haberhauer.<sup>[7]</sup>

Im unkomplexierten Zustand nehmen Bipyridine einen Diederwinkel von etwa 180° ein, wie es in den Zuständen (*P*)-*trans*-II (1 in Schema 3.3) und (*P*)-*cis*-II (2 in Schema 3.3) der Fall ist. Auf Grund dessen nehmen der Brompyridinligand und das Azobenzolschubblatt eine eindeutige Konformation (*P*-Konformation), wie in Schema 3.3 gezeigt, ein. Ausgehend von dem Zustand 1 wird zunächst eine Änderung der Konfiguration durch *trans-cis*-Isomerisierung der Azoeinheit zu Zustand 2

hervorgerufen. Anschließend erfolgt eine unidirektionale 180° Teilrotation mittels Komplexierung zweiwertiger Zinkionen zu Zustand 3. Hier erfolgt nun wieder ein Konfigurationswechsel der Azoeinheit zur *trans*-Form (Zustand 4). Durch Zugabe eines stärkeren Komplexbildners (Cyclam) gelangt das System in seinen Ausgangszustand zurück und als Bewegungsprozess liegt damit ein Vier-Takt-Rotationsprozess vor.<sup>[7]</sup> Beispiele für molekulare Schalter finden sich in den folgenden Abschnitten.

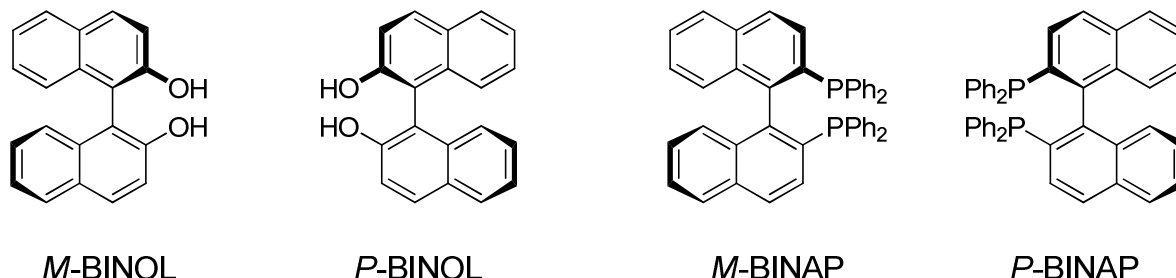
### 3.1.2 Biarylsysteme als Grundbaustein unidirektionaler Schalter

Für die Entwicklung unidirektionaler Schalter spielt die energetische Diskriminierung von Diastereomeren eine große Rolle. Eine Möglichkeit besteht darin, die axiale Chiralität und die damit auftretenden Diastereomeren von Biarylsystemen zu nutzen. Bereits 1922 gelang Christie und Kenner<sup>[8]</sup> die Enantiomerentrennung einer solchen Verbindung. Die bisher bekannten Systeme nutzen die Einführung einer hohen Rotationsbarriere zwischen den verschiedenen Isomeren aus und erzeugen so Atropisomere. Um eine Trennung zu erreichen, muss dabei eine energetische Barriere von mindesten 96 kJ/mol eingeführt werden. Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Energiebarrieren mit steigendem effektiven Radius der Substituenten in 2- und 2'-Position der Biphenylderivate zunehmen.

**Tabelle 2:** Rotationsbarrieren und van-der-Waals-Radius der Substituenten ausgewählter Biarylverbindungen.

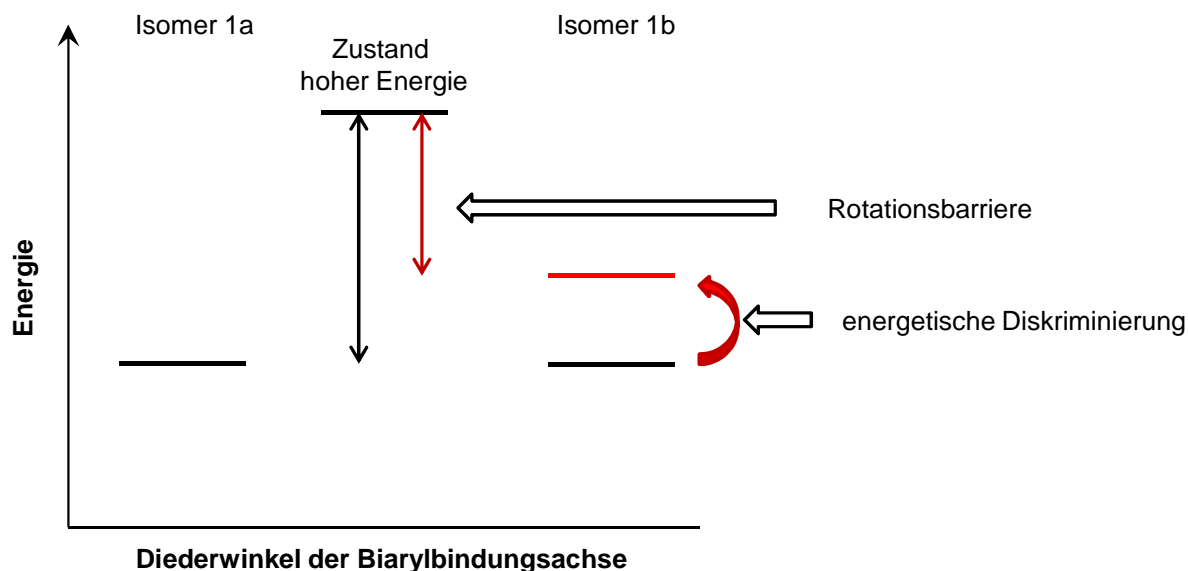
Substanz	Rotationsbarriere [kJ/mol]	van-der-Waals-Radius [Å]
Biphenyl	2.2 <sup>[9]</sup>	1.20 <sup>[9]</sup>
2,2'-Difluorbiphenyl	20.1 <sup>[9]</sup>	1.47 <sup>[10]</sup>
2,2'-Dichlorbiphenyl	73.6 <sup>[9]</sup>	1.73 <sup>[10]</sup>
2,2'-Dibrombiphenyl	83.6 <sup>[9]</sup>	1.86 <sup>[10]</sup>
2,2'-Diiodbiphenyl	96.6 <sup>[11]</sup>	1.97 <sup>[10]</sup>
2,2'-Diisopropylbiphenyl	115.0 <sup>[11]</sup>	2.2 <sup>[10]</sup>
1,1'-Binaphthalen	100.7 <sup>[12]</sup>	-
BINOL	158.0 <sup>[12]</sup>	1.53 <sup>[10]</sup>
2,2'-Bipyridin	35.7 <sup>[14]</sup>	-

Die bekanntesten Atropisomere sind BINOL und das daraus hervorgegangene BINAP. Diese werden besonders als chirale Liganden oder Auxiliare in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt. Bereits das unsubstituierte 1,1'-Binaphthalen weist eine Rotationsbarriere von ungefähr 100 kJ/mol auf.



**Abbildung 3.2:** Strukturen von BINOL und BINAP.

In Abbildung 3.3 ist ein schematisches Energieprofil eines fiktiven Biarylsystems gezeigt. Werden solche Systeme allerdings in eine Form (Zustand hoher Energie) überführt, die es anschließend gestattet beide Isomere (1a und 1b, schwarz) zu bilden, so erfolgt eine Racemisierung und eine bidirektionale Bewegung ist möglich. Die Einführung einer Rotationsbarriere reicht somit nicht aus. Eine weitere Idee befasst sich mit der energetischen Anhebung eines Isomers (Isomer 1b, rot) im Vergleich zum anderen (Isomer 1a).

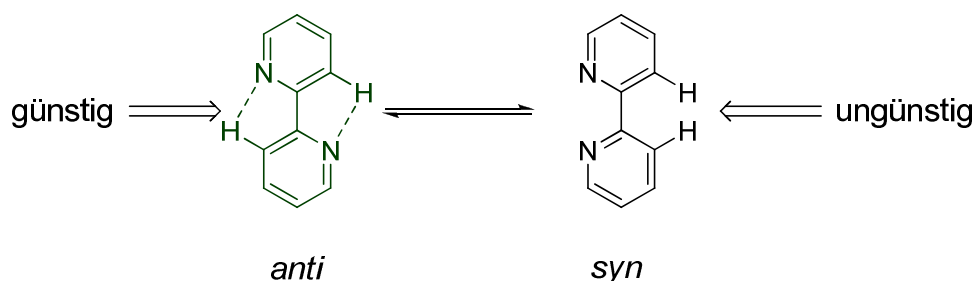


**Abbildung 3.3:** Schematisches Energieprofil eines fiktiven Biarylsystems in Abhängigkeit vom Diederwinkel.

Bei einer ausreichenden Erhöhung der Energie eines Isomers (1b, rot) sollte das System aus dem Zustand hoher Energie nur noch in die thermodynamisch günstigere Form übergehen. Ab einer Energiedifferenz von 25 kJ/mol sollten mehr als 99% der Moleküle in der thermodynamisch stabileren Konformation vorliegen. Da

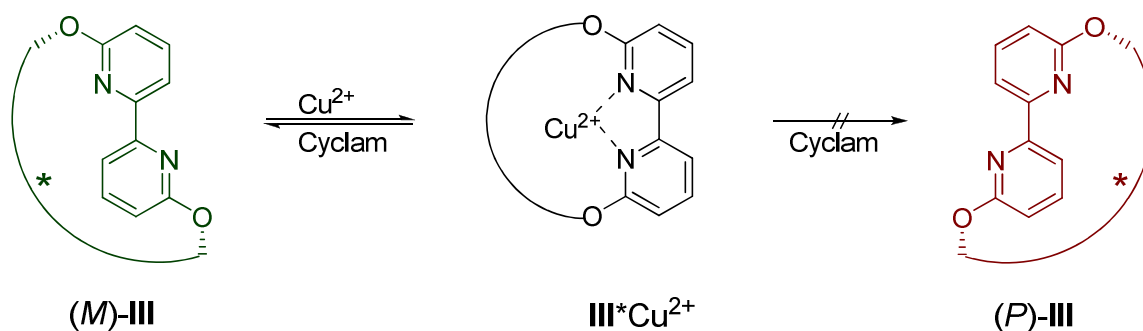
es prinzipiell gleich wahrscheinlich ist, ob sich das System nach „links“ (Isomer 1a) oder „rechts“ (Isomer 1b) wendet, ist es wiederum notwendig, dass die Rotationsbarriere (roter Doppelpfeil) unbedingt kleiner als 96 kJ/mol ist, damit keine energetische Trennung durch eine zu hohe Barriere erfolgt und das System ohne Aufwand den entsprechenden Gleichgewichtszustand einnehmen kann.

2008 gelang Haberhauer die Synthese eines solchen Systems basierend auf 2,2'-Bipyridineinheiten.<sup>[13a]</sup> Unsubstituiert weisen diese eine Rotationsbarriere zwischen *anti*- und *syn*-Konformation von ungefähr 36 kJ/mol auf. Ferner wird die *anti*-Konformation um etwa 27 kJ/mol bevorzugt.<sup>[14]</sup> Dabei wirken sich die Wasserstoffbrücken, welche sich in der *anti*-Konformation ausbilden können, positiv aus, während die *syn*-Konformation einen sterisch ungünstigen Effekt in Bezug auf die Wasserstoffatome in 3- und 3'-Position ausübt (Schema 3.4).<sup>[14]</sup>



**Schema 3.4:** *anti*- und *syn*- Konformation des 2,2'-Bipyridins.

Während das *syn*-Isomer nur in einer Konformation vorliegt, können sich in der *anti*-Konformation zwei Diastereomere ausbilden (*M* und *P*).<sup>[13]</sup> Hier wird die zuvor genannte energetische Diskriminierung der Diastereomeren durch Fixierung an ein cyclopeptidisches Grundgerüst genutzt. So gelang es ein System zu kreieren, welches nur noch in einer der beiden möglichen *anti*-Konformationen vorlag (Schema 3.5). Der Energieunterschied dieser beiden Isomere berechnete sich dabei auf 42.2 kJ/mol zugunsten der *M*-Konformation.



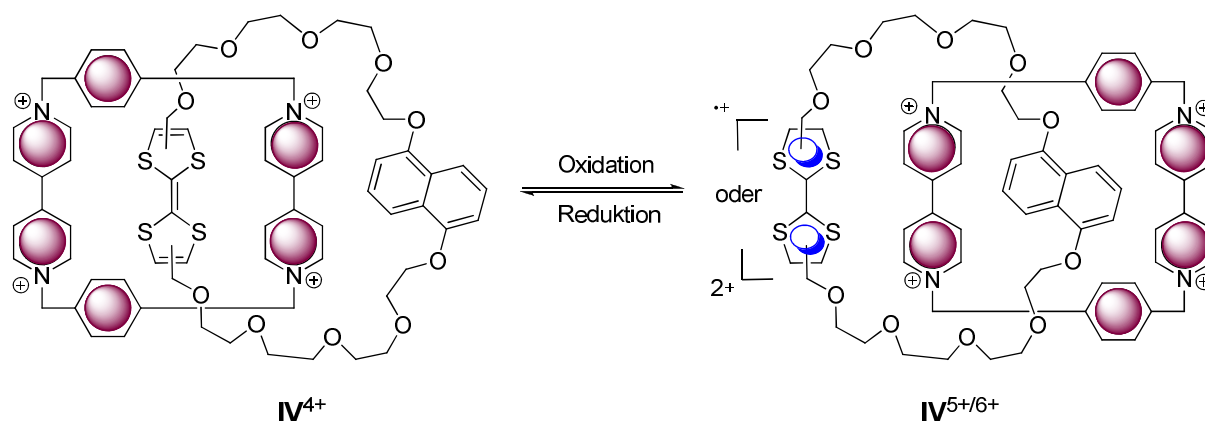
**Schema 3.5:** Unidirektionales chirales Scharnier **III** von Haberhauer.<sup>[13]</sup>

Die Schaltung von  $(M)\text{-III}$  erfolgte durch Zugabe zweiwertiger Metallionen (hier:  $\text{Cu}^{2+}$ ) unter Bildung von  $\text{III}^*\text{Cu}^{2+}$ . Die Zugabe eines stärkeren Komplexbildners (hier: Cyclam) führte zur Rückbildung des Ausgangszustandes.

Die energetische Diskriminierung eines Biarylkonformers kann folglich zu unidirektional schaltbaren Maschinen führen und eröffnet somit eine Möglichkeit Kontrolle über Bewegungsabläufe zu erhalten.

### 3.1.3 Redoxbetriebene Schalter

Im Bereich der redoxbetriebenen Schalter gehören die Rotaxane und Catenane zu den am meisten verwendeten Systemen. Die Steuerung erfolgt bei diesen durch Änderung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der vorliegenden Komplexe. Bereits 1998 gelang Stoddart *et al.* die Synthese eines redoxbetriebenen Catenans (Schema 3.6)<sup>[15]</sup>, dessen Prinzipien auch heute noch eingesetzt werden.<sup>[16]</sup>

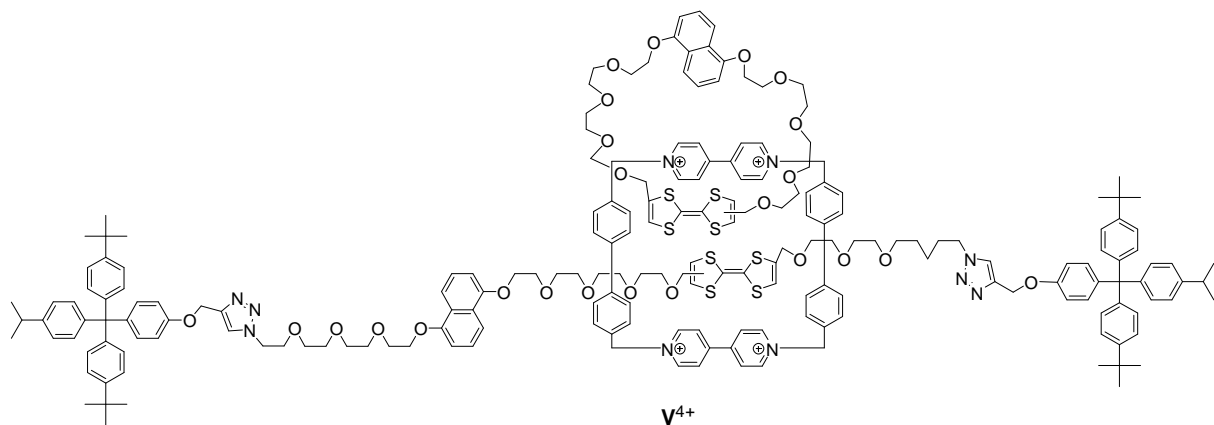


**Schema 3.6:** Redoxbetriebenes Catenan **IV** von Stoddart *et al.*<sup>[15]</sup>

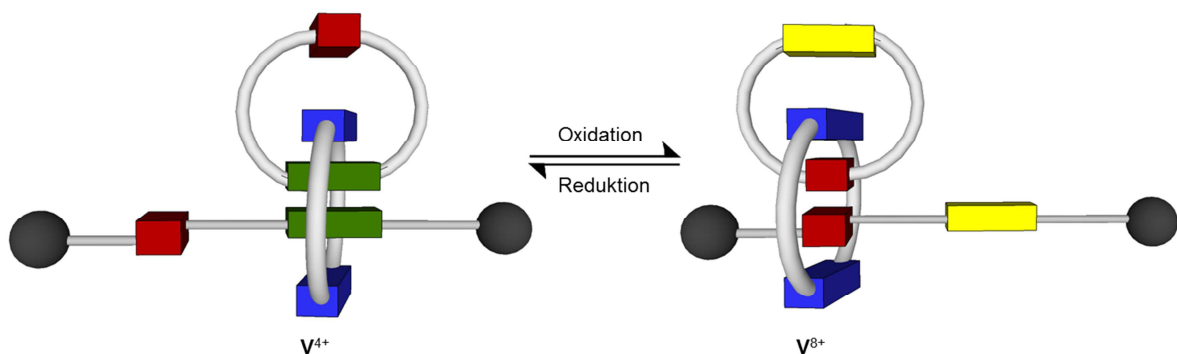
Catenane sind aus zwei mechanisch verknüpften Ringen aufgebaut. In diesem Fall besteht ein Ring aus zwei 4,4'-Bipyridinium- und zwei *p*-Xyloleinheiten (tetrakationisches Cyclophan) und der zweite aus einer redoxaktiven

Tetrathiofulvalen (TTF) sowie einer 1,5-Dioxynaphthaleneinheit (DNP), welche mittels Oligoetherketten miteinander verknüpft sind. Die Aktivität beruht bei dieser Art von Systemen auf der Oxidation der TTF-Einheit. Diese kann durch Zugabe geeigneter Reagenzien oder elektrochemisch zum Radikalkation bzw. Dikation oxidiert werden. Im reduzierten Zustand liegt die TTF-Einheit komplexiert vom tetrakationischen Cyclophan vor. Nach Oxidation stoßen sich die positiven Ladungen ab und der Cyclophanring bildet einen Komplex mit der DNP-Einheit.

Auch noch 13 Jahre später dient dieses System – mit kleinen Änderungen – beispielsweise als Baustein für das Rotacatenan **V**.<sup>[17]</sup> In Schema 3.7 und Schema 3.8 sind die Struktur und die prinzipielle Funktionsweise dieses neuen Systems dargestellt.



**Schema 3.7:** Struktur des Rotacatenans **V**<sup>4+</sup>. Beide TTF Einheiten werden durch das tetrakationische Cyclophan komplexiert.<sup>[17]</sup>

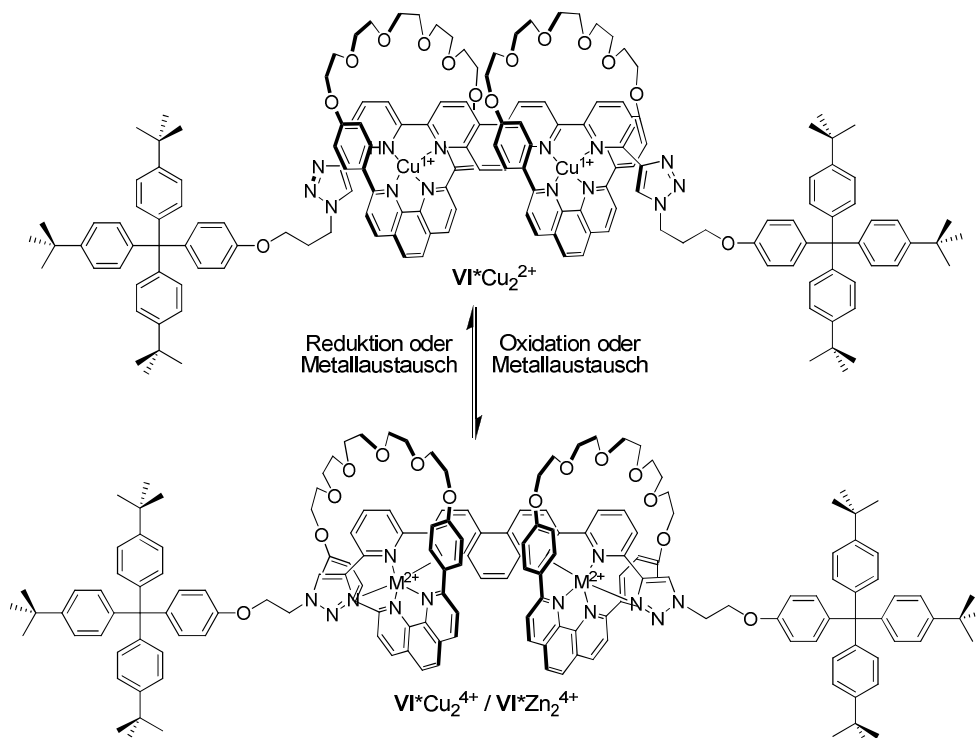


**Schema 3.8:** Schematische Darstellung des Rotacatenans im reduzierten (**V**<sup>4+</sup>) und oxidierten (**V**<sup>8+</sup>) Zustand; grün: reduzierter Zustand der TTF-Einheiten, gelb: oxidierte Zustand der TTF-Einheiten, blau: zweifach geladene Bipyridinium-Einheit, rot: DNP-Einheit.<sup>[17]</sup>

Dieses Rotacatenan besteht zum einen aus der Achse und zum anderen aus den beiden Ringen der Catenan-Einheit. Sowohl die Achse als auch der Catenanteil enthalten als aktive Gruppen TTF und DNP. Das Rotacatenan vollzieht zwei

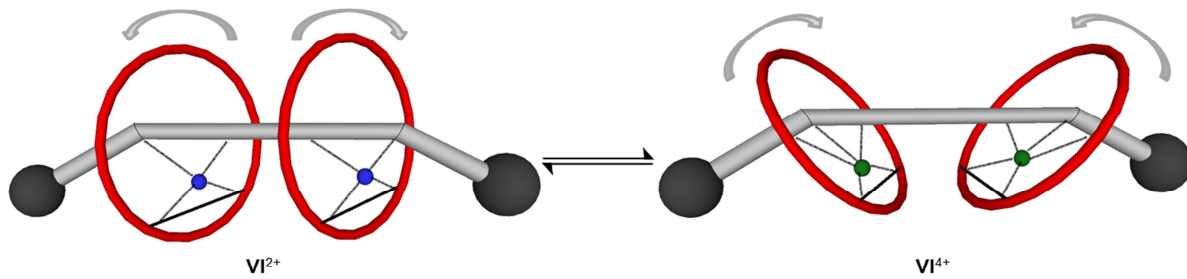
Bewegungen nach Oxidation der TTF-Einheiten. Die eine ist analog der Bewegung von 1998: die Drehung der beiden Ringe auf Grund der abstoßenden Wirkung des tetrakationischen Cyclophans mit der oxidierten TTF-Einheit des Ringes und anschließender Komplexierung mit der DNP Einheit. Die zweite Bewegung entspricht der Translation entlang der Achse, wobei die auftretenden Wechselwirkungen den zuvor beschriebenen entsprechen. Bei diesem System gelang die Verknüpfung bereits bekannter Grundeinheiten zu einer anspruchsvollen, mechanisch verknüpften, molekularen Maschine.

Eine weitere Möglichkeit der redoxbetriebenen Schaltung stellt das Rotaxan von Sauvage *et al.* dar, dessen Bewegung als Flattern von Flügeln beschrieben wird (Schema 3.9 und Schema 3.10).<sup>[18]</sup> Die aktiven Komponenten der Achse des Rotaxans bestehen aus zwei Pyridin-, einer Phenanthrolin- und zusätzlich im fünffachkoordinierenden Zustand aus zwei Triazoleinheiten. Die Ringe besitzen als komplexierendes Element jeweils eine Phenanthrolineinheit. Bei der Zugabe von Kupfer(I) als Metall bildet sich ein vierfachkoordinierter Komplex bestehend aus jeweils zwei Phenanthrolineinheiten. Die beiden Ringe stehen dabei parallel zueinander ( $\text{VI}^*\text{Cu}_2^{2+}$ ).



**Schema 3.9:** Strukturen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)- bzw. Zink(II)komplexe von **VI**.<sup>[18]</sup>

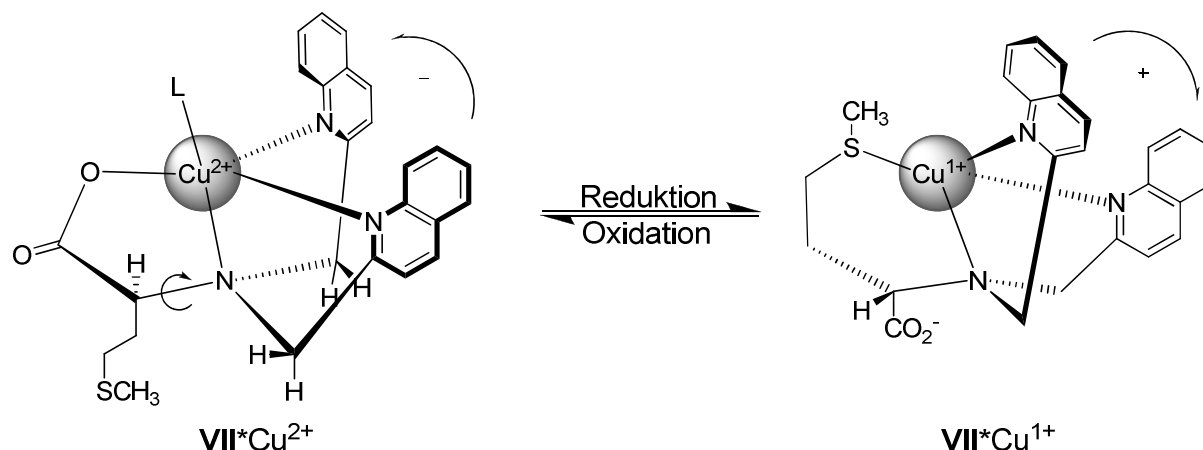




**Schema 3.10:** Schematische Darstellung der Bewegung des Rotaxans **VI**.<sup>[18]</sup>

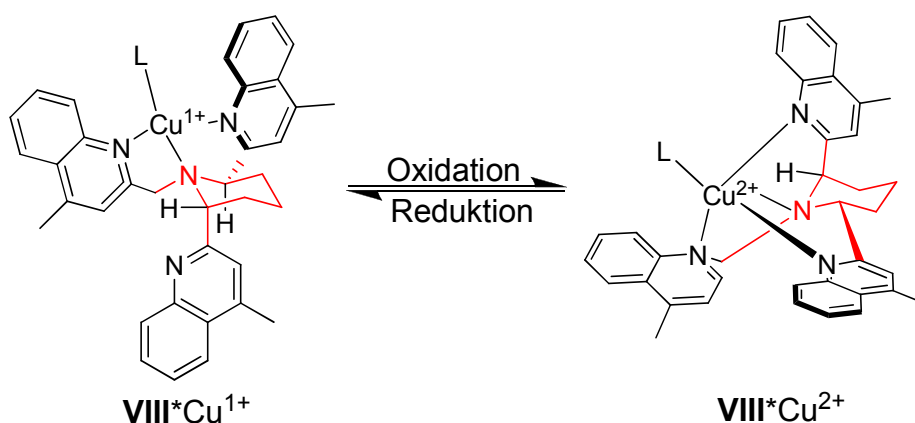
Durch Oxidation zu Kupfer(II) entsteht der fünffachkoordinierte Komplex  $\text{VI}^*\text{Cu}_2^{4+}$ , wobei das Triazol als dritter chelatisierender Ligand fungiert. Dies führt zu einer signifikanten Änderung der Ausrichtung der beiden Ringe zueinander und somit auch zur Richtung. Die Ebenen der Ringe stehen nun in einem  $60^\circ$  Winkel zueinander. Diese Bewegung gleicht der von flatternden Flügeln. Dieses Rotaxan stellt dabei eines der schnellsten „interlocking“ Systeme beruhend auf einem zentralen Kupfer(I)/Kupfer(II)-Prozess dar, die bisher bekannt sind. Neben der Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) kann auch ein Metallionen-Austausch mit Zink(II) vorgenommen werden. Dies führt zwar zu dem gleichen Bewegungsablauf, ist aber weitaus aufwendiger und auch langsamer als der entsprechende elektrochemische Prozess.

Eine besondere Gruppe der redoxbetriebenen Maschinen stellen solche mit unidirektionalen Prozessen dar, denn nur durch eine solche Bewegung kann Arbeit verrichtet werden.<sup>[19-21]</sup> Als Beispiele sollen grundsätzlich verschiedene Systeme hier erläutert werden. Canary *et al.* gelang es, ein auf Kupfer basierendes System zu entwickeln, bei dem die Helizität invertiert werden kann.<sup>[19]</sup> Zu diesem Zweck wurde ein auf Methionin basierender Komplex mit Kupfer(II) hergestellt (Schema 3.11, links). Nach Reduktion zu  $\text{VII}^*\text{Cu}^{1+}$  verändert sich die Affinität des Metalls zu Gunsten des Schwefels und es erfolgt eine Neuordnung der Liganden, welche unidirektional verläuft. Dies hat die Inversion der Chiralität zur Folge.



**Schema 3.11:** Helix-Inversion durch Ein-Elektronen-Reduktions- und Oxidationsprozesse; L = Lösungsmittel.<sup>[19]</sup>

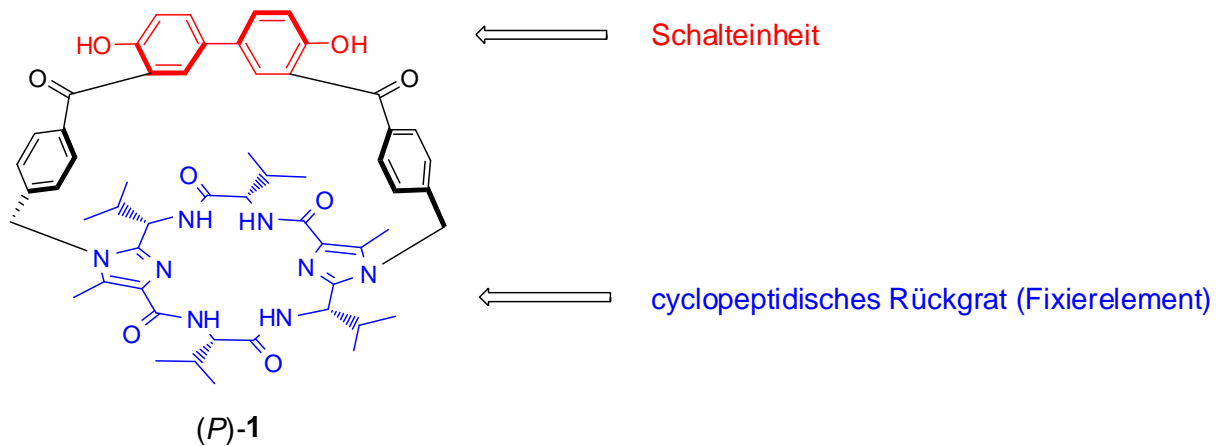
Ein weiteres System von Canary folgt einer Flip Bewegung. Hier wird die Änderung der Koordinationssphäre von Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexen ausgenutzt (Schema 3.12).<sup>[20]</sup>



**Schema 3.12:** Redox-induzierte konformatorische Änderung von Kupfer(I)/Kupfer(II)-Komplexen; L = Lösungsmittel.<sup>[20]</sup>

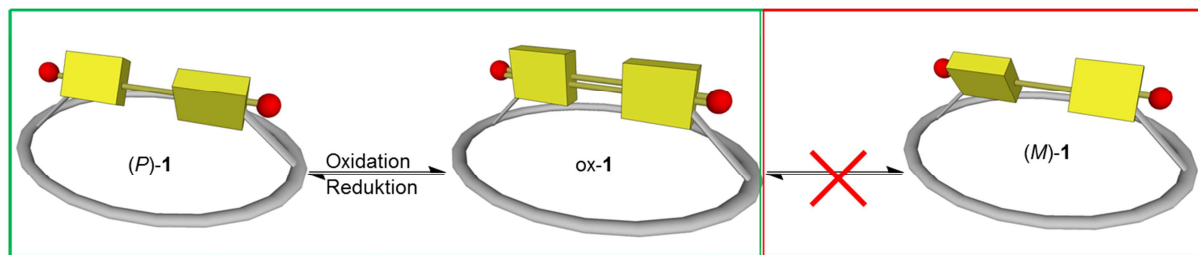
Nach Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) findet eine Erweiterung der Anzahl an Koordinationsstellen statt. Um dem noch unkoordinierten Chinolin-Liganden eine Komplexierung zu ermöglichen, muss der sechsgliedrige Ring einer konformatorischen Änderung (chair-chair) unterliegen (Schema 3.12).

Eine zweite Art einer unidirektionalen Schaltung liegt beim Redoxschalter **1** von Haberhauer *et al.* vor.<sup>[21]</sup> Dieser besteht aus zwei verschiedenen Elementen: dem cyclopeptidischen Rückgrat (Fixierelement) und der biphenolischen Schalteinheit (Schema 3.13).



**Schema 3.13:** Redoxschalter 1 (*P*-Isomer) von Haberhauer *et al.*<sup>[21]</sup>

Im reduzierten Zustand liegt die Biphenyleinheit mit einem Diederwinkel von etwa 40° vor. Bei der Oxidation erfolgt eine Rotation um die Verbindungsachse und dieser Molekülteil liegt nun planar vor. Es wird also eine Bewegung in Form einer Rotation um eine C-C-Einfachbindung vollzogen (Schema 3.14).

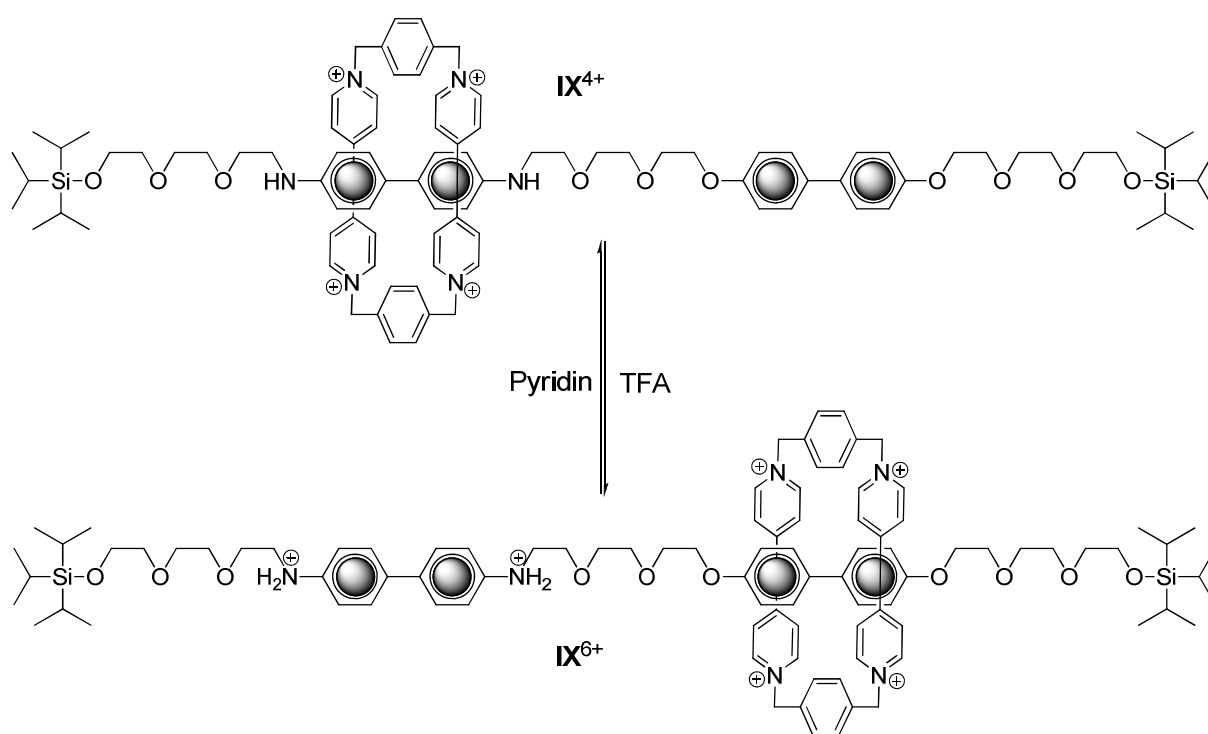


**Schema 3.14:** Schematische Darstellung des Redoxschalters 1: grün: die Bewegung in diese Richtung ist möglich, rot: das *M*-Isomer liegt in Lösung nicht vor, daher ist dieser Weg ausgeschlossen.

Die Biphenylkomponente kann zwei verschiedene Orientierungen an dem Fixierelement einnehmen: die *P*- und die *M*-Konformation (Schema 3.14). Das Fixierelement dient zur Stabilisierung nur eines Isomers, wie es auch schon bei dem zuvor beschriebenen Bipyridinschalter III erfolgt. Aus DFT Rechnungen ergibt sich eine Energiedifferenz von fast 60 kJ/mol zugunsten des *P*-Isomers. Daraus folgt, dass der Schaltprozess nur in eine Richtung stattfindet und dieser somit unidirektional verläuft.

### 3.1.4 Säure/Base-Schalter

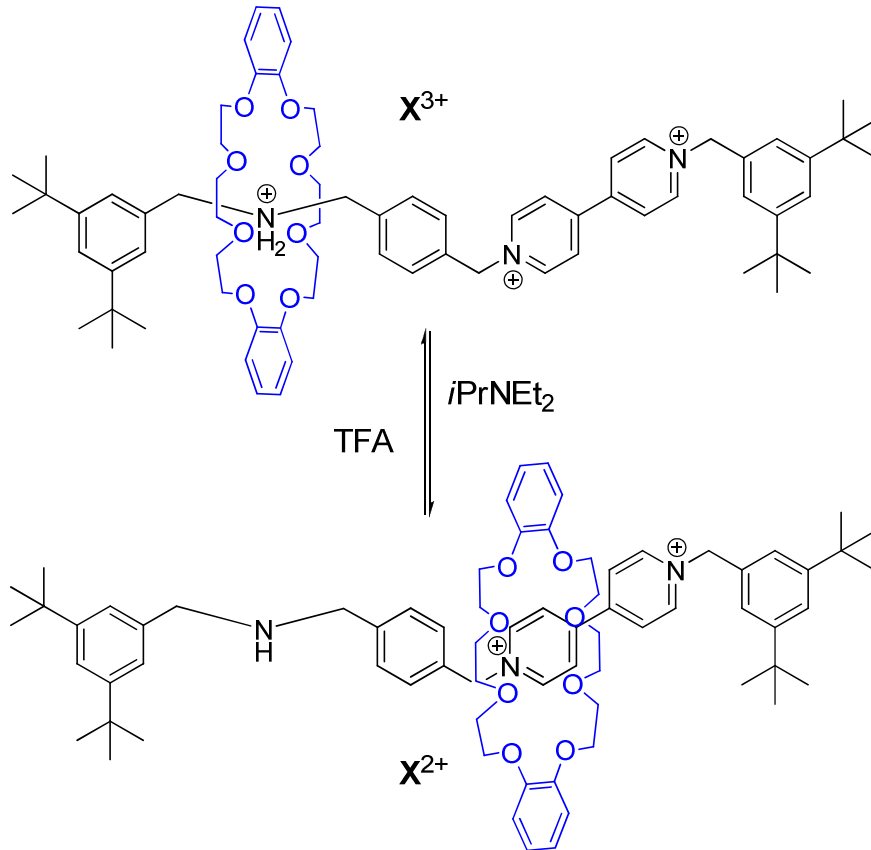
Das Gebiet der pH-Wert abhängigen Schalter bietet eine Vielzahl unterschiedlicher Möglichkeiten bezüglich ihres Aufbaus.<sup>[22]</sup> Ein Weg befasst sich mit der Synthese von Rotaxanen, die sich durch Säure/Base-Zugabe steuern lassen. Bei diesen werden normalerweise Amineinheiten in der Achse des Moleküls eingebaut, die durch Protonierung in die entsprechenden Ammoniumgruppen überführt werden. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit einer elektronenarmen Ringkomponente. Auf diesem Gebiet gelang Stoddart bereits 1994 die Synthese des molekularen Shuttles **IX** (Schema 3.15).<sup>[23]</sup> Dieses besteht aus einer Ringkomponente welche aus zwei 4,4'-Bipyridinium- und zwei *p*-Xylol-Einheiten aufgebaut ist (siehe auch redoxbetriebene Schalter) und aus einem kettenförmigen Baustein als Achse. Diese ist als aktive Komponenten aus einer Benzidin- und einer Biphenoleinheit aufgebaut, welche untereinander mittels Oligoetherketten verknüpft sind.



**Schema 3.15:** pH-Wert getriebenes molekulares Shuttle **IX** von Stoddart *et al.*<sup>[23]</sup>

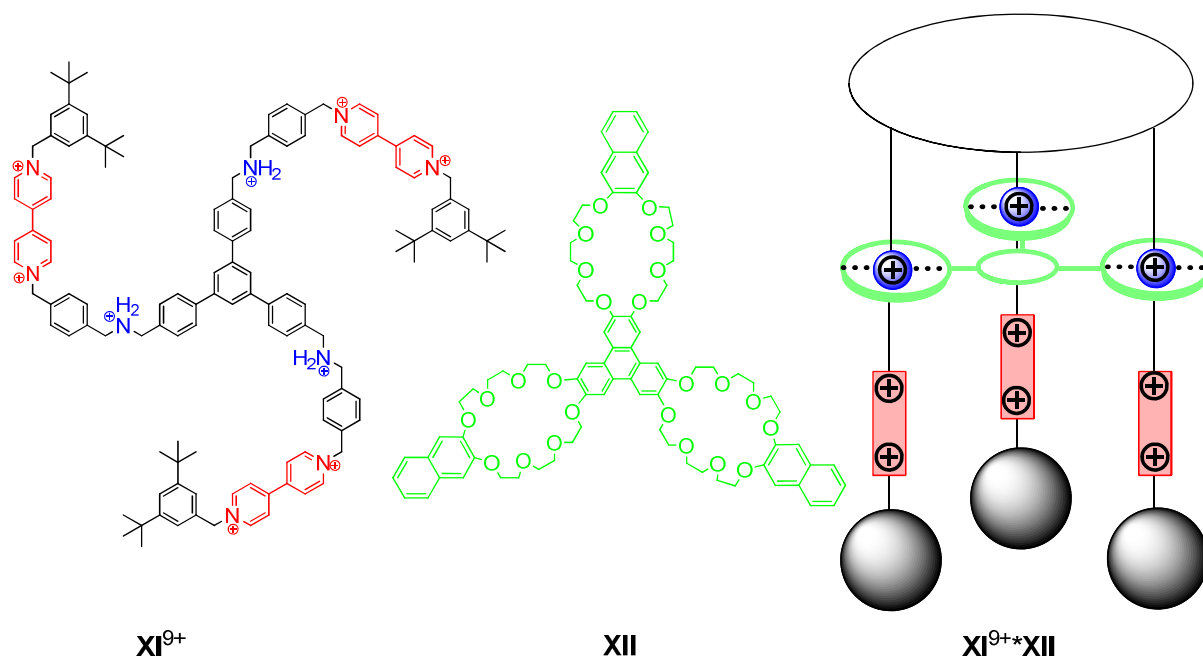
Anfangs dominiert die Komplexierung zwischen dem tetrakationischen Cyclophan und der Benzidineinheit. Nach Protonierung der Stickstoffe des Benzidins tritt eine repulsive Wechselwirkung zwischen den kationischen Komponenten des Ringes und der Kette auf und der Ring wandert zur Biphenoleinheit. Nach Zugabe einer Base kehrt das System in seinen Ausgangszustand zurück.

Ein weiteres Rotaxan von Stoddart *et al.* wurde 1997 veröffentlicht.<sup>[24a]</sup> Dieses besteht aus Dibenzyl[24]krone-8 (DB24C8) als Ringkomponente. Als Haltestellen an der linearen Einheit dienen ein sekundäres Alkylammoniumzentrum im protonierten Zustand und eine Bipyridiniumeinheit (Schema 3.16).



**Schema 3.16:** Säure/Base-betriebenes molekulares Shuttle **X** von Stoddart *et al.*<sup>[24]</sup>

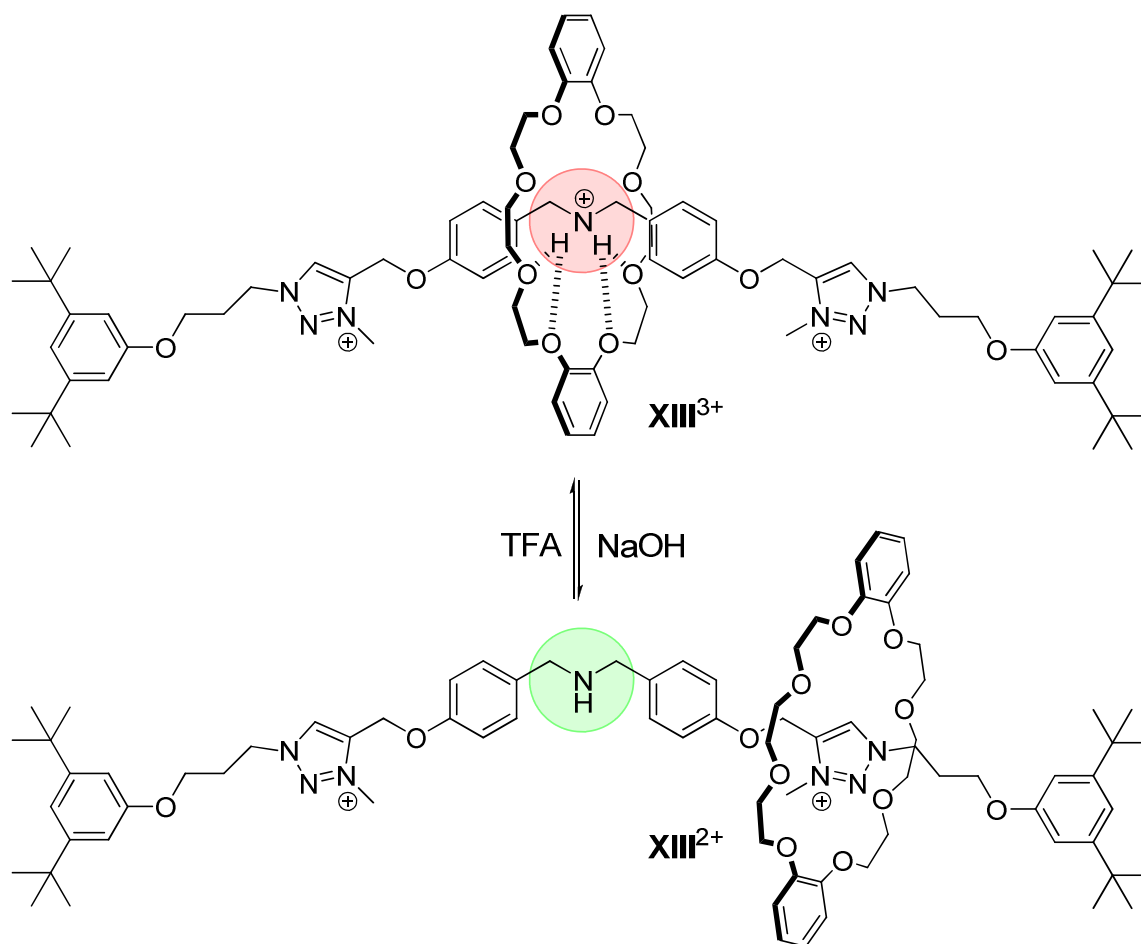
Wird die Ammoniumeinheit zum Amin deprotoniert, wandert der Ring zur Bipyridiniumhaltestelle. Durch erneute Protonierung kehrt der Ring wieder in seine vorherige Lage zurück. Eine Weiterentwicklung dieses Shuttles ist der molekulare Fahrstuhl **XI**<sup>9+</sup>•**XII**.<sup>[25]</sup> Bei diesem sind drei dieser Ketten auf Seiten der aminischen Komponente über eine Plattform verbrückt. Ebenso sind drei der Kronenether miteinander verbunden (Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.4:** Molekularer Fahrstuhl von Stoddart *et al.*; links: Schienen des Aufzuges  $\text{XI}^{9+}$ , Mitte: Kabine XII, rechts: schematische Darstellung  $\text{XI}^{9+} \cdot \text{XII}$ .<sup>[25]</sup>

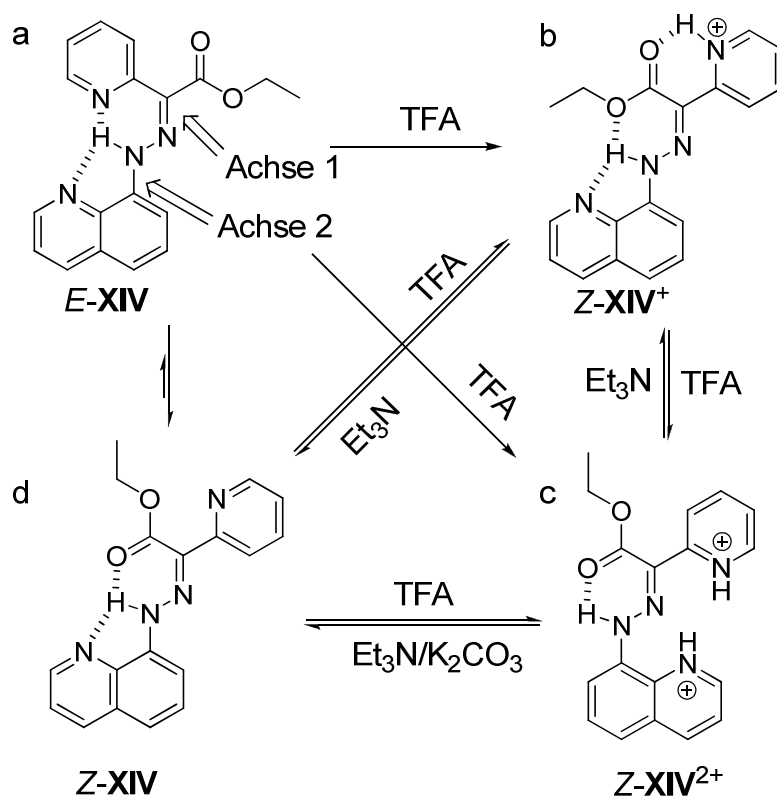
Die beiden Moleküle werden schon während der Synthese miteinander verknüpft. Die Schaltung erfolgt dabei analog den zuvor beschriebenen molekularen Shuttles.

Ein weiteres Rotaxan, dessen Anwendung jedoch nicht auf die Bewegung abzielt, wurde von Leigh entwickelt (Schema 3.17).<sup>[26]</sup> Die Haltestellen der Achse bestehen aus einer Ammonium/Amineinheit und zwei positiv geladenen Triazolen. Die Ringkomponente ist auch hier Dibenzyl[24]krone-8 (DB24C8). Die sekundäre Ammonium/Amineinheit ist in der Lage über einen Imminiumkomplex als Katalysator bei der Michael-Reaktion zu dienen. Wird diese Einheit jedoch mittels DB24C8 komplexiert, steht diese Stelle nicht weiter für die Katalyse zur Verfügung (roter Bereich in Schema 3.17). Durch Zugabe einer Base wird die Ammoniumhaltestelle deprotoniert und der Ring wandert zur positiv geladenen Triazolhaltestelle und das katalytische Zentrum wird aktiviert (grüner Bereich in Schema 3.17). Somit stellten Leigh *et al.* einen ein- und ausschaltbaren organischen pH-schaltbaren Katalysator her.



**Schema 3.17:** Schaltbarer Katalysator **XIII** von Leigh *et al.*; roter Bereich: inaktives Zentrum für die Katalyse, grüner Bereich: aktives Zentrum für die Katalyse.<sup>[26]</sup>

Neben den Rotaxanen werden auch Hydrazone als Säure/Base-Schalter untersucht, bei denen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken als treibende Kraft gilt.<sup>[27,28]</sup> Aprahamian *et al.* stellten 2011 einen Rotationsschalter mit zwei Achsen vor.<sup>[27]</sup> Im Zustand a in Schema 3.18 ist das Hydrazonderivat so ausgerichtet, dass sich Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton des Hydrazons und den beiden arylischen Stickstoffen ausbilden können. Durch Protonierung des Pyridinstickstoffes erfolgt zunächst eine E/Z-Isomerisierung an der Achse 1 (a→b) und durch weitere Protonierung des Chinolins kommt es zu einer Rotation um die Achse 2 (b→c bzw. a→c). Ferner orientiert sich die Estergruppe so, dass der Carbonylsauerstoff eine Wasserstoffbrücke mit dem Proton des Hydrazons eingehen kann.

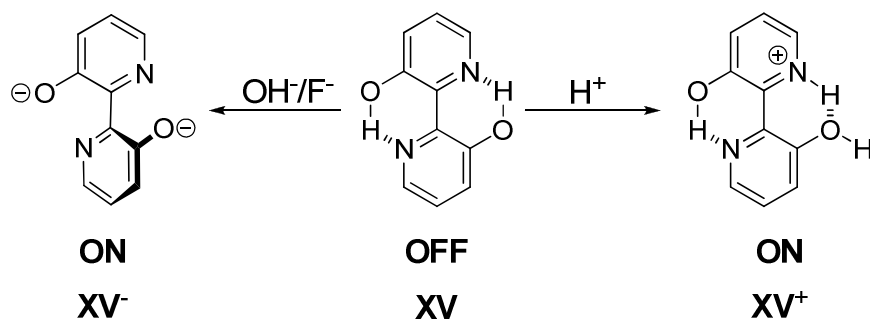


**Schema 3.18:** pH-Wert steuerbarer Rotationsschalter XIV von Aprahamian *et al.*<sup>[27]</sup>

Durch Zugabe einer Base wird zunächst Zustand d eingenommen. Dieser weist Wasserstoffbrücken zwischen dem Carbonylsauerstoff der Estergruppe und dem Chinolin auf. Da das Pyridin eine höhere Basizität besitzt, erfolgt hier eine neue Bewegung und der Ausgangszustand wird wieder hergestellt. Hier werden zwar vier verschiedene Zustände eingenommen, aber da die Bewegungen nicht unidirektional verlaufen, entspricht der Gesamtprozess nicht dem eines Motors, sondern stellt nur einen Schalter dar.

Als letztes sollen hier noch die Dihydroxybipyridine als mögliche Schalter angesprochen werden. 2006 veröffentlichten Das *et al.* einen Halbsubtrahierer basierend auf 2,2'-(3,3'-Dihydroxy)bipyridin.<sup>[28]</sup>





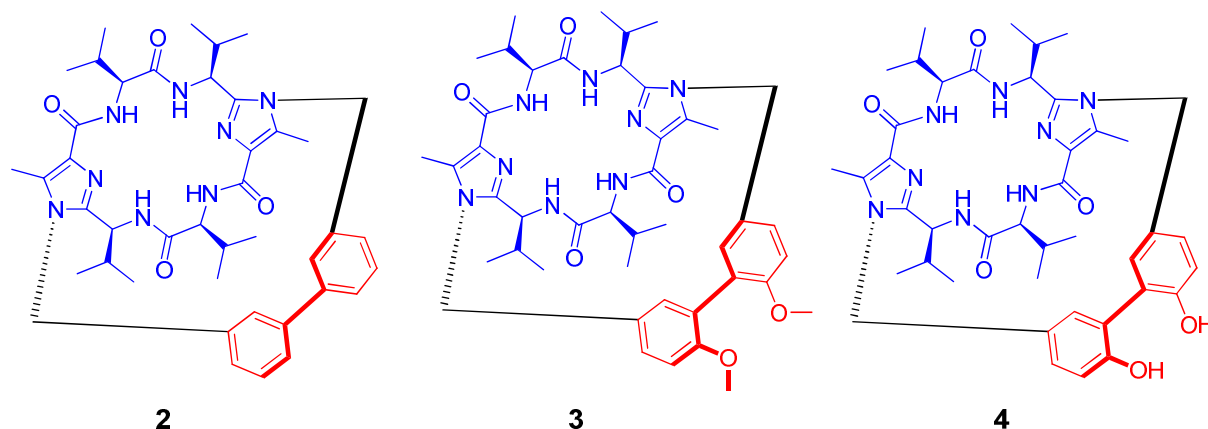
**Schema 3.19:** pH-steuerbarer Halbsubtrahierer **XV** von Das *et al.*<sup>[28]</sup>

Im OFF-Zustand liegen Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen der Hydroxyfunktion und dem Pyridin vor. Diese Alkoholgruppen können nun entweder protoniert oder deprotoniert werden, wobei die Auswirkungen mittels Fluoreszenzspektroskopie beobachtet werden konnte. Wie bei dem System von Leigh spielt hier allerdings nicht die Bewegung eine Rolle, sondern es wird eine mit dem Zustand verknüpfte Eigenschaft betrachtet.

### 3.2 Zielsetzung

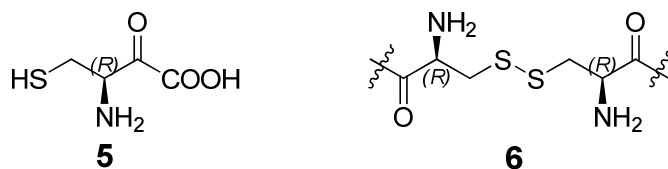
Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Untersuchung neuer molekularer Schalter mit unidirektionalem Bewegungsablauf beruhend auf den bereits im Arbeitskreis Haberhauer existierenden Bipyridin- und Biphenyleinheiten. Die neuen Systeme sollten pH-Wert abhängig und elektrochemisch angetrieben werden.

Eine Überlegung bei der Synthese von neuen Brücken betraf die Amplitude der Bewegung. So ergab die Drehung bei der „großen“ Schalteinheit des Redoxschalters (*P*)-**1** nur etwa 40°. <sup>[21]</sup> Um eine größere Drehbewegung zu erhalten, sollte ein gespannteres System („kleine“ Schalteinheit) über dem Fixierelement angebracht werden. Diese „kleinen“ Schalteinheiten sollten dabei aus einer Biaryleinheit als chirales Element, sowie einer Methylengruppe als Linker bestehen. Zu diesem Zweck sollten zunächst NMR-Untersuchungen und theoretische Berechnungen an denen in Abbildung 3.5 dargestellten einfachen Biphenylsystemen **2**, **3** und **4** durchgeführt werden. Aus diesen sollten die Struktur und der Diederwinkel der beiden Phenylringe zueinander bestimmt werden. System **2** konnte im Arbeitskreis Haberhauer schon früher erfolgreich hergestellt werden, wobei **3** und **4** noch synthetisiert werden mussten.



**Abbildung 3.5:** Biphenylsysteme **2**, **3** und **4**; blau: cyclopeptidisches Grundgerüst, rot: Biphenyleinheiten, schwarz: Linker.

Im Bereich der elektrochemisch-angetriebenen Maschinen diente der zuvor im Arbeitskreis synthetisierte Redoxschalter (*P*)-**1** als Ausgangspunkt und sollte weiter untersucht, sowie ein zweites System auf Basis der Redoxschaltung hergestellt werden. Hier wurde ein Prinzip aus der Natur als geeignete Methode gewählt: die Reduktion und Oxidation von Disulfidbrücken, welche dort fast ausschließlich aus Cysteineinheiten aufgebaut sind (Abbildung 3.6).

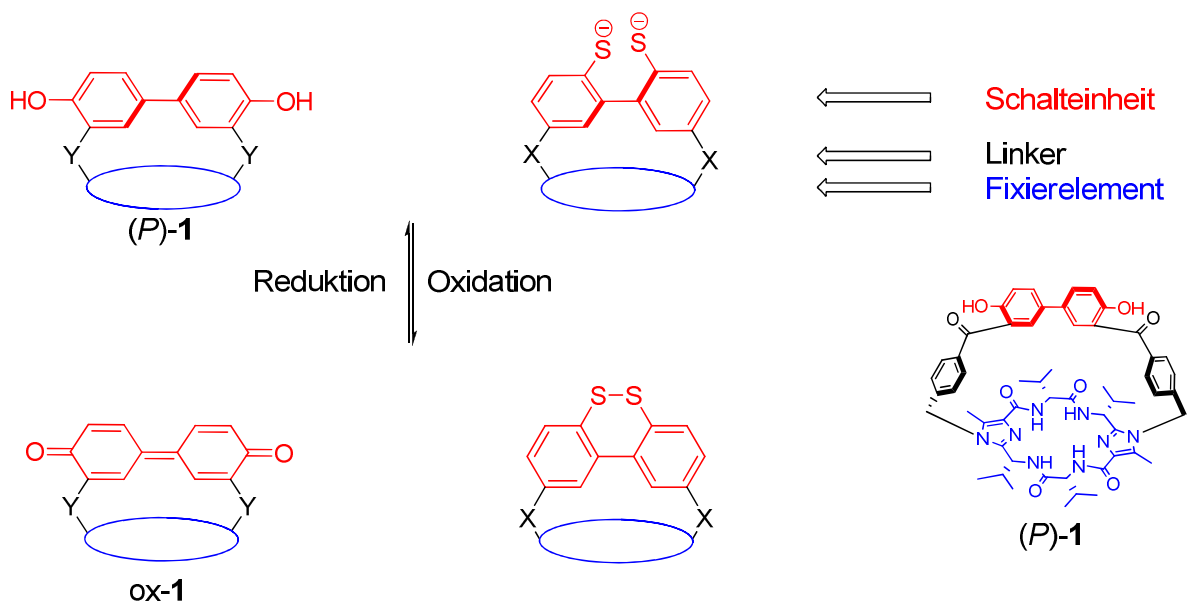


**Abbildung 3.6:** links: (*R*)-Cystein, rechts: Disulfidbrücke aus zwei Cysteinmolekülen.

Da allerdings eine große Bewegungsfreiheit der Methylengruppen vorliegt und diese ungünstig für unidirektionale Schaltungen ist, wurde auf Grund der eingeschränkten Bewegungsmöglichkeit wieder ein Biphenylsystem als Baustein gewählt. Ähnliche Systeme wurden bereits von Gleiter *et al.* auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht.<sup>[29]</sup> Die grundlegenden Einheiten der Moleküle für den elektrochemischen Antrieb und deren gewünschte Funktionsweise sind in Schema 3.20 abgebildet. Dabei soll beruhend auf den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen der zuvor beschriebenen Biphenylsysteme **2**, **3** und **4** der Linker (X) des Disulfidsystems gewählt werden. Die Verbindungseinheit des bekannten Redoxschalter **1** besteht aus einem *para*-substituierten Formylbenzylbaustein (Y).

"altes" Hydrochinonsystem

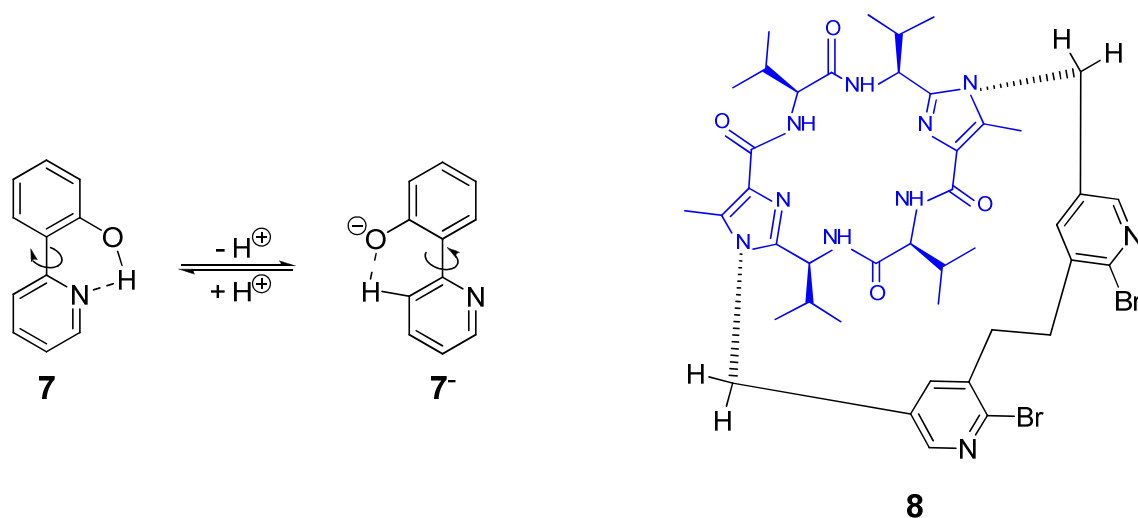
"neues" Disulfidsystem



**Schema 3.20:** Schematische Darstellung der Schaltprinzipien des Redoxschalters (*P*)-1 und des neuen Disulfidsystems.

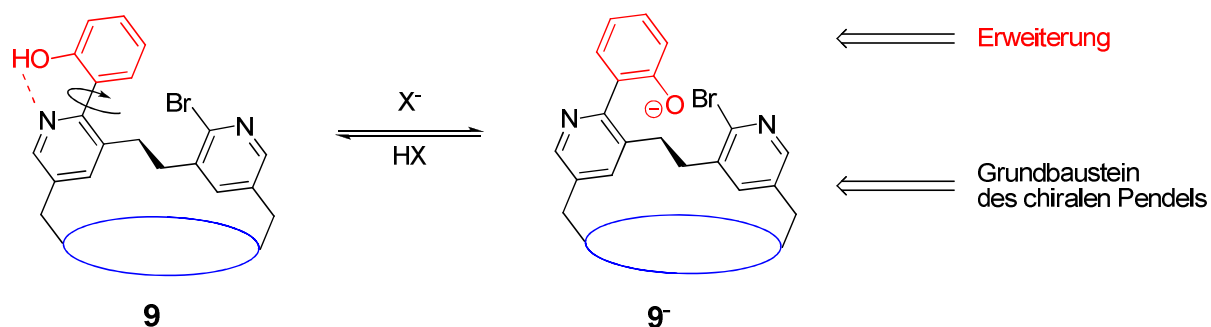
Es sollten beide Systeme per Cyclovoltammetrie und spektroelektrochemisch untersucht werden.<sup>[30]</sup> Ferner sollte die Struktur des oxidierten Zustandes des Disulfids mittels 2D-NMR-Spektren und aus theoretischen Rechnungen ermittelt werden.

Ein weiteres Gebiet dieser Arbeit umfasste die Säure/Base-abhängige unidirektionale Schaltung von Molekülen. Die Aufgabe, die sich dabei in erster Linie stellte, war, welche Moleküle den Anforderungen entsprechen und die gewünschte Schaltung ermöglichen würden. Dabei wurden für die pH-Wert-abhängige Stimulation Hydroxyphenylpyridinsysteme ausgewählt. Die pH-Wert-Schaltung sollte zunächst an einem Testsystem durchgeführt werden, um die Steuerung und Einführung der Unidirektionalität zu überprüfen. Hierzu wurde das einfache 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**7**) (Schema 3.21) gewählt.



**Schema 3.21:** Schaltprinzip des 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridins (**7**) und das Grundelement **8**.

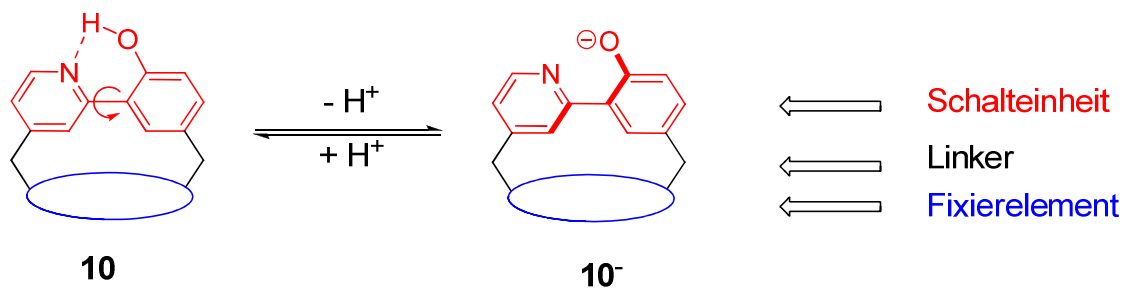
Die weitere Funktionalisierung sollte dabei zunächst an dem Ethylenbipyridinsystem **8**, welches bereits als Grundbaustein des chiralen Pendels<sup>[31]</sup> und auch des Vier-Takt-Schubmotors<sup>[7]</sup> von Haberhauer diente, erfolgen (Schema 3.21). Die prinzipielle Idee der Schaltung ist in Schema 3.22 dargestellt.



**Schema 3.22:** Schaltprinzip des Hydroxyphenylpyridinsystems **9**.

Die Unidirektionalität dieses Systems stand allerdings in Frage, so dass beruhend auf den zuvor vorgestellten „kurzen“ Schalteinheiten auch ein Hydroxyarylpyridinsystem **10** synthetisiert werden sollte, dessen Prinzip in Schema 3.23 gezeigt wird. Bei diesem System müsste die Bewegungsfreiheit weiter

eingengt werden, so dass dem System als Antwort nur eine unidirektionale Bewegung möglich sein sollte.



**Schema 3.23:** Hydroxyphenylpyridinsystem **10**.

Die Schaltung sollte CD- und UV-spektroskopisch verfolgt werden. Ferner sollte mittels 2D-NMR-Experimenten die Struktur und vorliegende Konformation der Systeme bestimmt und mit theoretischen Berechnungen verglichen werden.

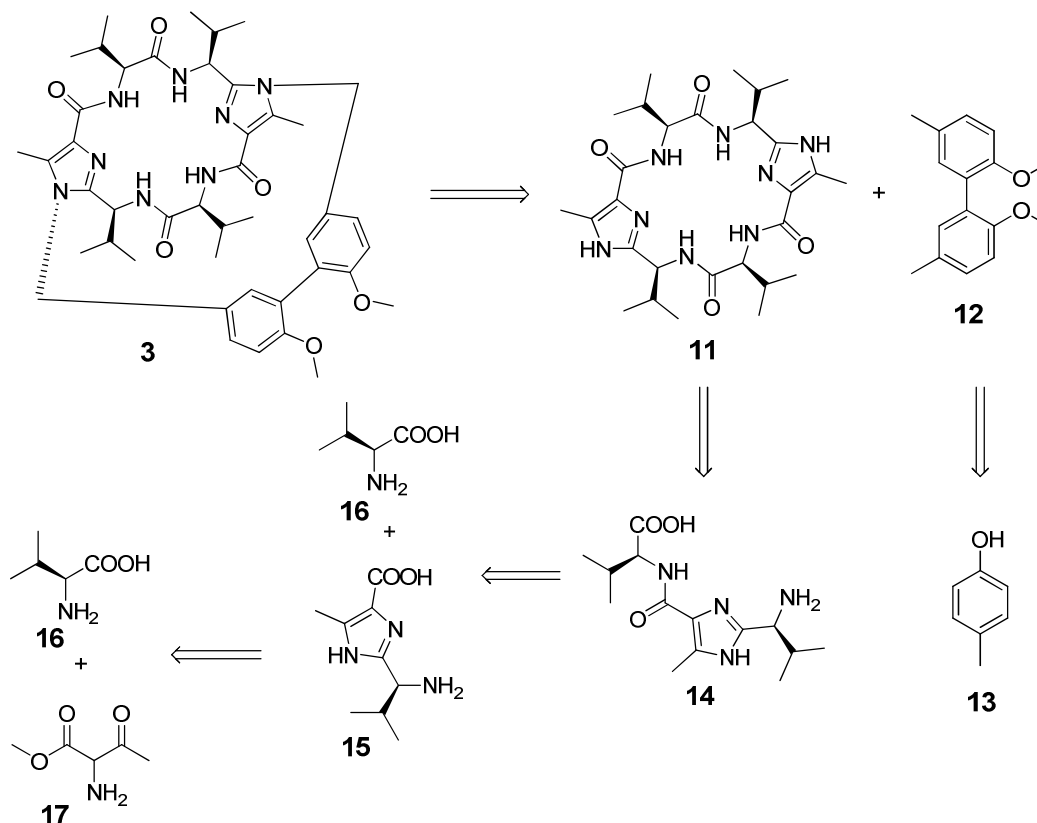
## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Biphenylsysteme 2, 3 und 4

Die Untersuchungen der Biphenylsysteme **2**, **3** und **4** gelten als Grundlage für weiterführende Systeme. An ihnen soll die grundlegende Stereochemie der Konformation an der Biarylbindungsachse sowie der Diederwinkel an dieser bestimmt werden. Die Systeme **3** und **4** mussten im Zuge dieser Arbeit noch synthetisiert werden, während System **2** bereits im Arbeitskreis vorlag.

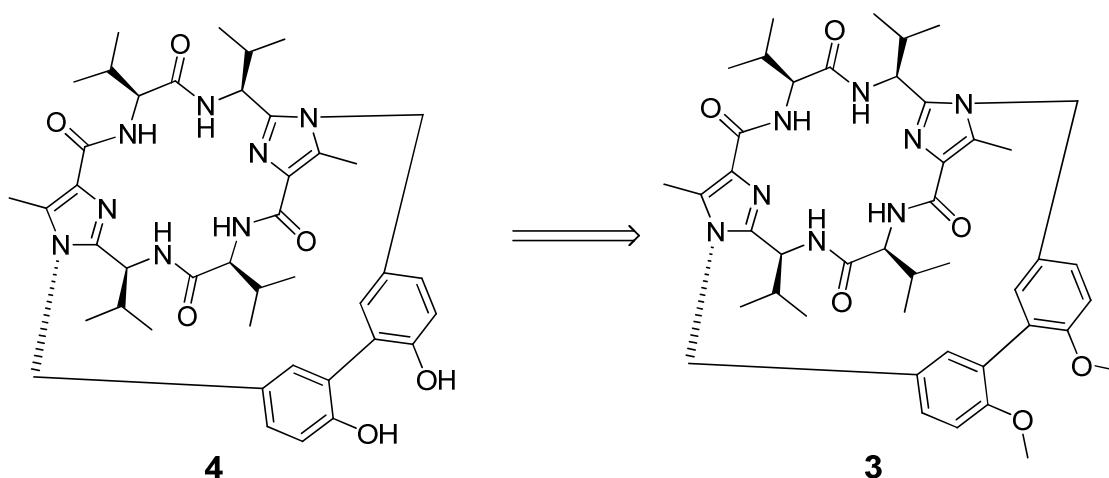
#### 4.1.1 Darstellung der Biphenylsysteme 3 und 4

Die retrosynthetische Darstellung (Schema 4.1) des Dimethoxysystems **3** erfolgt zunächst durch Spaltung an den Methylengruppen. Dadurch werden die (*L*)-Valin-Klammer **11** und der geschützte Biphenolbaustein **12** erhalten, welcher wiederum in *p*-Kresol (**13**) als Grundbaustein zerlegt werden kann.



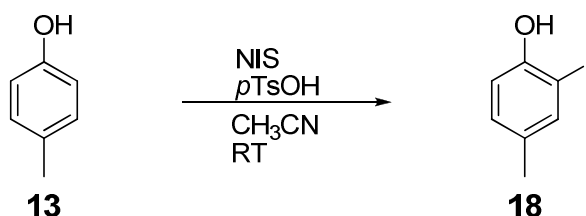
**Schema 4.1:** Retrosynthetische Darstellung des Dimethoxysystems **3**.

Die Klammer **11** ist im Arbeitskreis Haberhauer lange bekannt und bereits publiziert.<sup>[32]</sup> Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit nur kurz auf die Retrosynthese eingegangen, nicht aber auf die Synthese. Die (*L*)-Valin-Klammer **11** kann durch Spaltung der gegenüberliegenden Peptidbindungen in zwei identische Bausteine **14** geteilt werden. Dieser kann ebenfalls an der Peptidbindung gespalten werden, um so den imidazolhaltigen Baustein **15** und (*L*)-Valin (**16**) zu erhalten. Das Imidazol **15** kann in 2-Amino-3-oxobutansäuremethylester (**17**) und (*L*)-Valin (**16**) geteilt werden. Die Synthese der entsprechenden Dihydroxykomponente **4** kann durch säurekatalysierte Entschützung erfolgen (Schema 4.2).



**Schema 4.2:** Retrosynthese des Dihydroxysystems **4**.

Die Darstellung des Dimethoxybiphenylsystems **3** gelang zunächst durch elektrophile aromatische Substitution des *p*-Kresols (**13**) mittels *N*-Iodsuccinimid zu 2-Iod-4-methylphenol (**18**) (Schema 4.3). Die Hydroxyfunktion dirigiert auf Grund ihres positiven mesomeren Effektes in *ortho*-Position zu sich selbst und in *meta* zur Methylgruppe. Diese übt nur einen positiven induktiven Effekt aus und besitzt im Vergleich zum mesomeren Effekt der Hydroxyfunktion nur einen schwachen Einfluss auf die Substitutionsstelle.

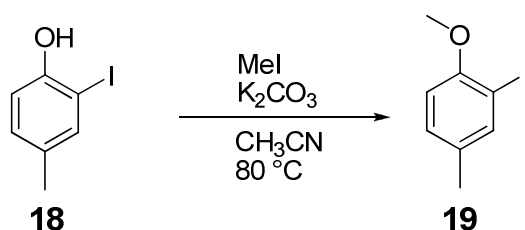


**Schema 4.3:** Synthese des Iodkresols **18**.

Die Identifizierung der Verbindung gelang massenspektrometrisch und mittels NMR-Spektroskopie. Die Zielverbindung weist dabei ein eindeutiges Substitutionsmuster im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestehend aus <sup>2</sup>J-, <sup>3</sup>J- und <sup>4</sup>J-Kopplungen sowie ein quartäres,

aromatisches Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 85.4 ppm, welches für die erfolgreiche Anbringung des Iods spricht, auf.

Um die Iodverbindung **18** in einer indiumkatalysierten Reaktion zu einer Biphenylverbindung umzusetzen, muss zunächst die Hydroxyfunktion geschützt werden. Der acide Wasserstoff am Iodkresol **18** würde anderenfalls mit der intermediär entstehenden Organometallverbindung reagieren und so die Bildung des gewünschten Produktes unterbinden. Als Schutzgruppe wurde die Methoxygruppe gewählt. Hierfür wurde das Iodkresol **18** unter basischen Bedingungen mit Iodmethan versetzt und in der Hitze gerührt (Schema 4.4).

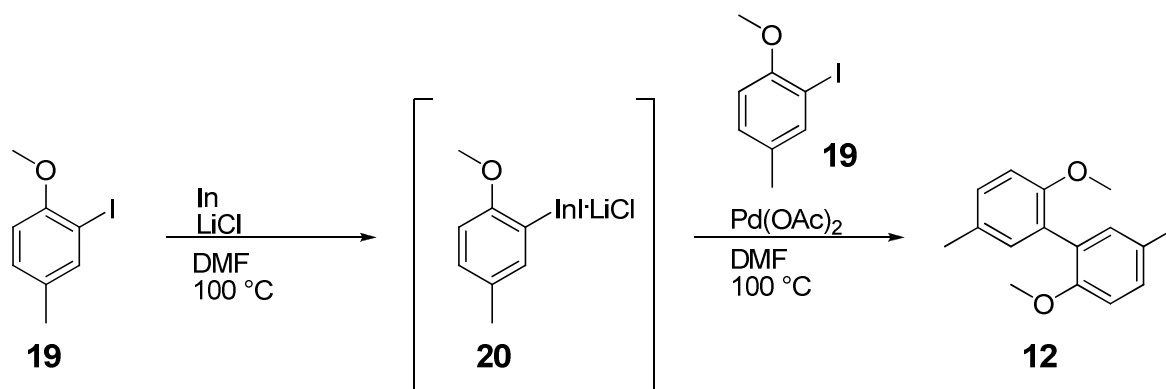


**Schema 4.4:** Synthese von 3-Iod-4-methoxytoluol (**19**).

Die Base deprotoniert das acide, phenolische Proton und ermöglicht so eine nukleophile Substitution am Iodmethan. Das Produkt konnte eindeutig durch ein neu entstandenes Singulett für die Methoxygruppe bei 3.85 ppm NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Das Biphenyl **12** wurde aus der Iodverbindung **19** durch Indiuminsertion (**20**) mit anschließender palladiumkatalysierter Biarylkupplung erhalten. Hierzu wurden 3-Iod-4-methoxytoluol (**19**), Lithiumchlorid, Indium und Palladiumacetat in *N,N*-Dimethylformamid unter Argon in der Hitze eine Woche lang gerührt. Schema 4.5 zeigt das Reaktionsmuster zur Bildung des Dimethoxybiphenyls **12**.

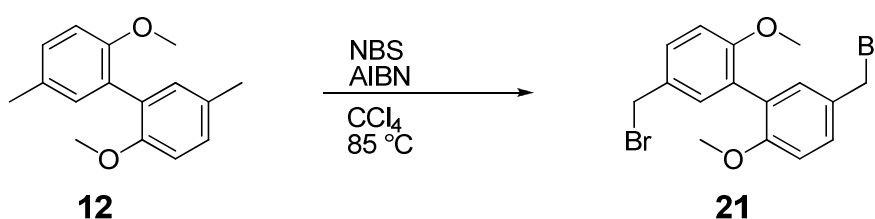




**Schema 4.5:** Reaktion zur Bildung des Dimethoxybiphenyls **12**.

Die Identifizierung des Dimethoxybiphenyls **12** erfolgte mittels der NMR-Spektroskopie. Im <sup>13</sup>C-NMR war der Peak bei 85.4 ppm nicht länger zu erkennen und das Substitutionsmuster im <sup>1</sup>H-NMR wurde beibehalten, unterlag allerdings einer Verschiebung insbesondere der aromatischen Protonen.

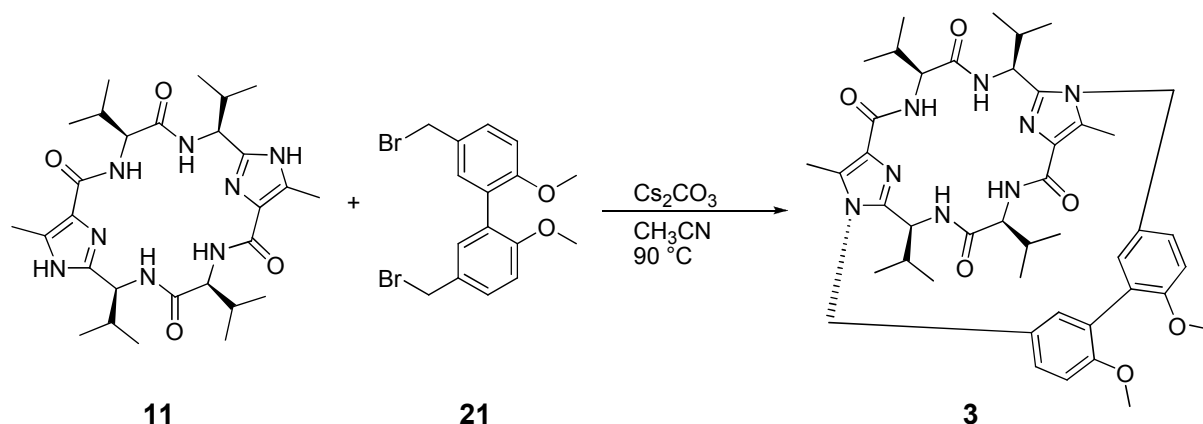
Um eine Anbringung an die (*L*)-Valin-Klammer zu ermöglichen, muss die benzyliche Methylgruppe vorher funktionalisiert werden. Zu diesem Zweck wurde die Wohl-Ziegler-Bromierung gewählt. Die Verbindung **12** wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit *N*-Bromsuccinimid und Azobis-*iso*-butyronitril als Radikalstarter versetzt (Schema 4.6).



**Schema 4.6:** Radikalische Bromierung von **12** zum Dibromid **21**.

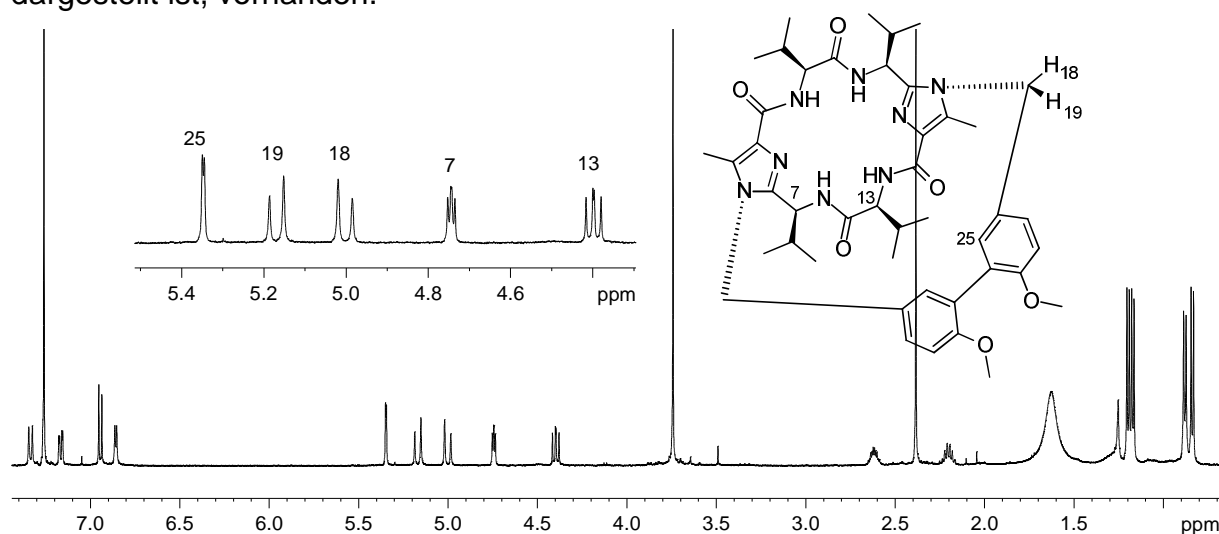
Durch radikalische Substitution konnte das Dibromid **21** erhalten werden. Das charakteristische Signal der Methylengruppen wurde bei 4.54 ppm nachgewiesen. Die säulenchromatographische Reinigung des Produktes erwies sich aus zwei Gründen als schwierig: Zum einen weisen das Edukt, sowie die entstehenden unterschiedlichen Bromierungsprodukte ein ähnliches Laufverhalten bei der chromatographischen Trennung auf und zum anderen neigt das Dibromid zur Oxidation zum Aldehyd. Auf Grund dessen wurde auf eine weitere Aufarbeitung der Verbindung verzichtet und diese mit 90%iger Reinheit weiter eingesetzt. Die Reinheit wurde dabei aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unter Berücksichtigung der Integrale der verschiedenen Verbindungen berechnet, um so die Einwaagen zu bestimmen. Ein Teil wurde allerdings für analytische Zwecke weiter gereinigt.

Im letzten Schritt erfolgte nun die Kupplung des Bromids mittels Cäsiumcarbonat unter Argon in Acetonitril an die Klammer **11** (Schema 4.7). Das Cäsiumcarbonat fungiert als Base und deprotoniert den Imidazolstickstoff, um so die nukleophile Substitution an das Dibromid **21** zu ermöglichen.



**Schema 4.7:** Synthese des Dimethoxysystems **3**.

Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie und die Klammer **11** war bereits nach einer Stunde nicht länger im Chromatogramm zu erkennen. Nach wässriger und säulenchromatographischer Aufarbeitung erfolgte noch eine Trennung mittels HPLC. Anschließend konnte die gewünschte Zielverbindung **3** sauber isoliert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab Signale bei 795.46 für  $[M + H]^+$  und 817.44 für  $[M + Na]^+$ , welche denen des Produktes entsprechen. Ferner sind die charakteristischen Signale der Zielverbindung in dem entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, welches in Abbildung 4.1 dargestellt ist, vorhanden.

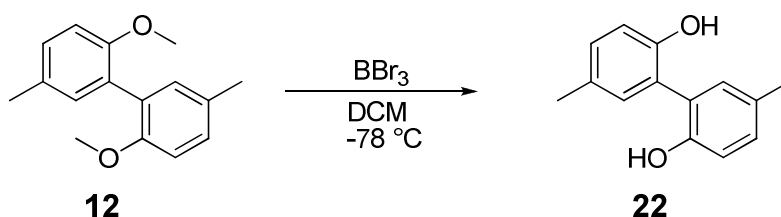


**Abbildung 4.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Dimethoxysystems **3** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Das Proton 25 des Dimethoxysystems **3** zeigt in Richtung Kavität der (*L*)-Valin-Klammer und unterliegt damit einer Hochfeldverschiebung auf 5.35 ppm. Dies ist ein

erstes Indiz für die erfolgreiche Synthese des Dimethoxysystems **3**. Das zweite wichtige Zeichen ist die Aufspaltung der nun diastereotopen Protonen 18 und 19 der Methylengruppe. Die unterscheidbaren Protonen besitzen im  $^1\text{H}$ -NMR eine geminalen Kopplung. Die Signale der Klammer lassen sich ebenfalls im richtigen Verhältnis zu denen der Dimethoxybiaryleinheit aus den Spektren entnehmen (siehe 5.2.5).

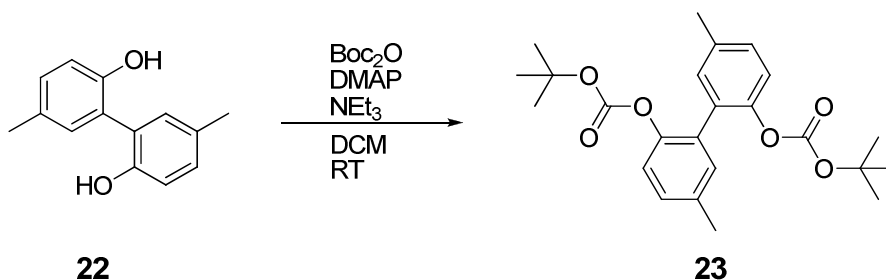
Die säurekatalysierte Entschützung der Methoxygruppe des Dimethoxysystems **3** zum Dihydroxysystem **4** mittels Bortribromid gelang nicht, so dass eine Alternative ausgearbeitet wurde. Zu diesem Zweck wurde die Entschützung auf der Stufe des Dimethoxybiphenyls **12** durchgeführt (Schema 4.8).



**Schema 4.8:** Saure Hydrolyse der Dimethoxyverbindung **12** zu dem Biphenol **22**.

Die saure Hydrolyse lieferte das Produkt, welches massenspektrometrisch, sowie mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Das Signal der Methoxygruppe bei 3.85 ppm war nicht länger zu beobachten. Stattdessen wies das Spektrum ein breites Singulett bei 5.57 ppm auf, welches der Hydroxyfunktion zugeordnet werden konnte.

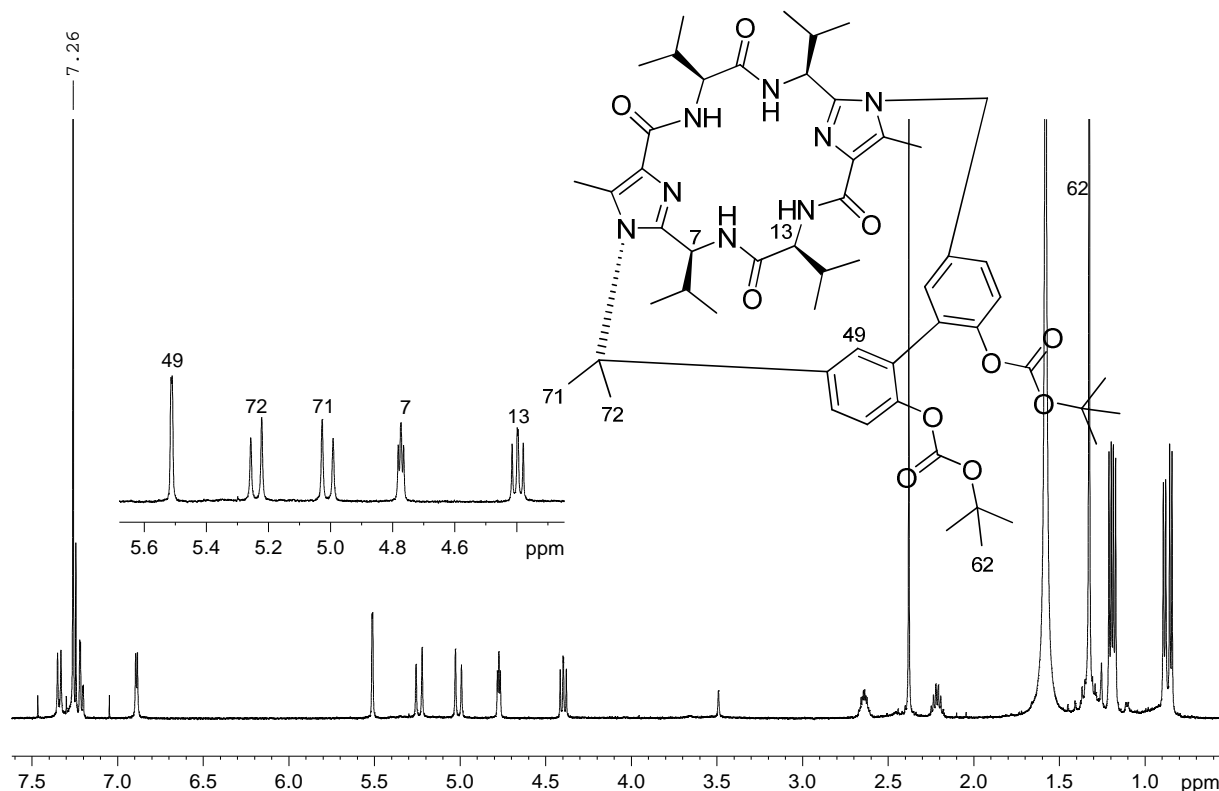
Das Biphenol **22** wurde in einer Additions-Eliminierungsreaktion mit Di-*tert*-butyldicarbonat umgesetzt, um so die Boc-geschützte Verbindung **23** zu erhalten. Klassisch werden mit dieser Schutzgruppe Amine geschützt, mit Alkoholen bildet sich ein säureinstabiles Kohlensäurederivat. Um die Hydroxyfunktionen zu deprotonieren, findet die Reaktion unter basischen Bedingungen statt (Schema 4.9).



**Schema 4.9:** Darstellung der Boc-geschützten Verbindung **23**.



erkennen. Nach wässriger und säulenchromatographischer Aufarbeitung erfolgte noch eine Trennung mittels HPLC. Anschließend konnte die gewünschte Zielverbindung **25** sauber isoliert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab Signale bei 967.53 für  $[M + H]^+$ , 989.51 für  $[M + Na]^+$  und 1957.04  $[2M + Na]^+$ , welche denen des Produktes entsprechen. Ferner sind die charakteristischen Signale der Zielverbindung in dem entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, welches in Abbildung 4.2 dargestellt ist, vorhanden.



**Abbildung 4.2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Boc-geschützten Biphenylsystems **25** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Auch hier unterliegt das in die Kavität der Klammer hineinragende Proton 49 einer Hochfeldverschiebung. Das Signal ist bei 5.51 ppm zu erkennen. Auch sind Signale für die diastereotopen Protonen 71/72 der Methylengruppe bei 5.24 ppm und 5.01 ppm zu beobachten. Ferner lassen sich die Signale des Grundgerüsts mit denen der Überbrückungseinheit im richtigen Verhältnis integrieren (siehe 5.2.9).

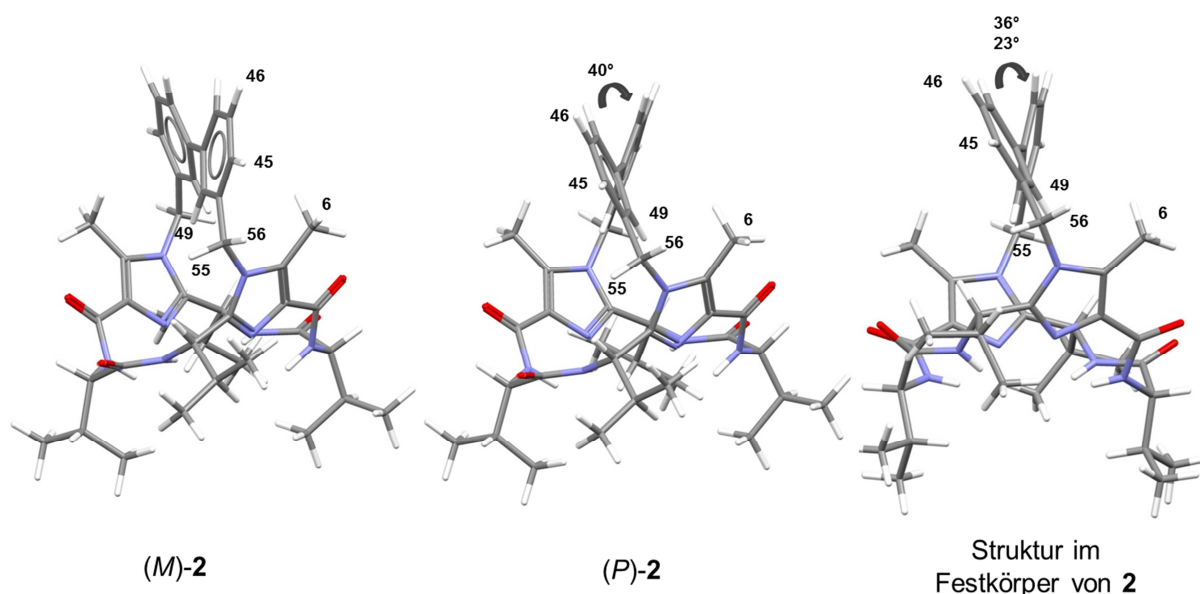


Hochfeldverschiebung auf 5.44 ppm. Die Signale der nun diastereotopen Protonen 56 und 57 sind bei 5.11 ppm und 5.30 ppm zu erkennen. Die Integrale der Signale stimmen ebenfalls mit denen des Produktes überein (siehe auch 5.2.10).

Somit konnten die gewünschten Zielverbindungen **3** und **4** erfolgreich synthetisiert werden.

#### 4.1.2 Strukturuntersuchung des Biphenylsystems 2

Die Strukturbestimmung des Biphenylsystems **2** erfolgte zum einen durch Bestimmung der Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse im Festkörper und zum anderen durch Aufnahme von 2D-NMR-Spektren. Die Röntgenstrukturanalyse wurde im Arbeitskreis Prof. Schulz an der Universität Duisburg-Essen von D. Bläser und C. Wölper durchgeführt und ausgewertet. Die spezifischen Daten zur Messung sind dem Anhang zu entnehmen.



**Abbildung 4.4:** Berechnete Strukturen ((M)-**2** und (P)-**2**) (B3LYP/6-31G\*) sowie die Struktur im Festkörper des Biphenylsystems (P)-**2**.

Anhand der Struktur im Festkörper konnte die vorliegende Konformation eindeutig als *P* bestimmt werden (Abbildung 4.4). Es wurden die Strukturen von zwei Molekülen ermittelt, wobei die Diederwinkel an der Biarylachse  $\theta_{C-C-C-C}$  für diese sich unterschieden (23° und 36°).

Neben den empirischen Daten der Röntgenstrukturanalyse und der Aufnahme von NOESY-Spektren wurden ferner die Strukturen und der Energieunterschied der *M*-

und *P*-Konformation mittels theoretischer Berechnungen von G. Haberhauer bestimmt (Abbildung 4.4). Es wurde eine vollständige Geometrieoptimierung unter Verwendung des Dichtefunktional B3LYP und des Basissatzes 6-31G\* mit Gaussian 03 ausgeführt.<sup>[33]</sup>

Der berechnete Diederwinkel für die *P*-Konformation beträgt 40° und liegt somit in der Größenordnung einer der zuvor ermittelten Winkel. In der Literatur findet sich für das unsubstituierte Biphenyl ein Winkel von 1° im Festkörper (Röntgenstrukturanalyse), während der für die Gasphase mittels DFT-Rechnungen bestimmte Diederwinkel 45° beträgt. Durch Abkühlung auf 40 K konnte immerhin ein Winkel von 10° im Festkörper bestimmt werden.<sup>[9]</sup> Dies bedeutet, dass durch Anbringung an ein Fixierelement der Diederwinkel im Festkörper um mehr als 20° vergrößert werden konnte im Vergleich zum Biphenyl, während die gerechneten Werte im gleichen Bereich liegen. Allerdings befindet sich der berechnete Diederwinkel mit 40° noch im gleichen Gebiet wie der des bekannten Redoxschalter (*P*)-1.

Aus den berechneten Strukturen ergibt sich weiter ein Energieunterschied zugunsten des (*P*)-2 Isomers von 8.1 kJ/mol. Dies entspricht einer Boltzmann-Verteilung, welche nach unten stehender Formel berechnet wurde, von 96.2% zugunsten des thermodynamisch stabileren Produktes.

$$N = e^{-\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} \quad (1)$$

N = Anteil Teilchen

ΔE = berechnete Energiedifferenz

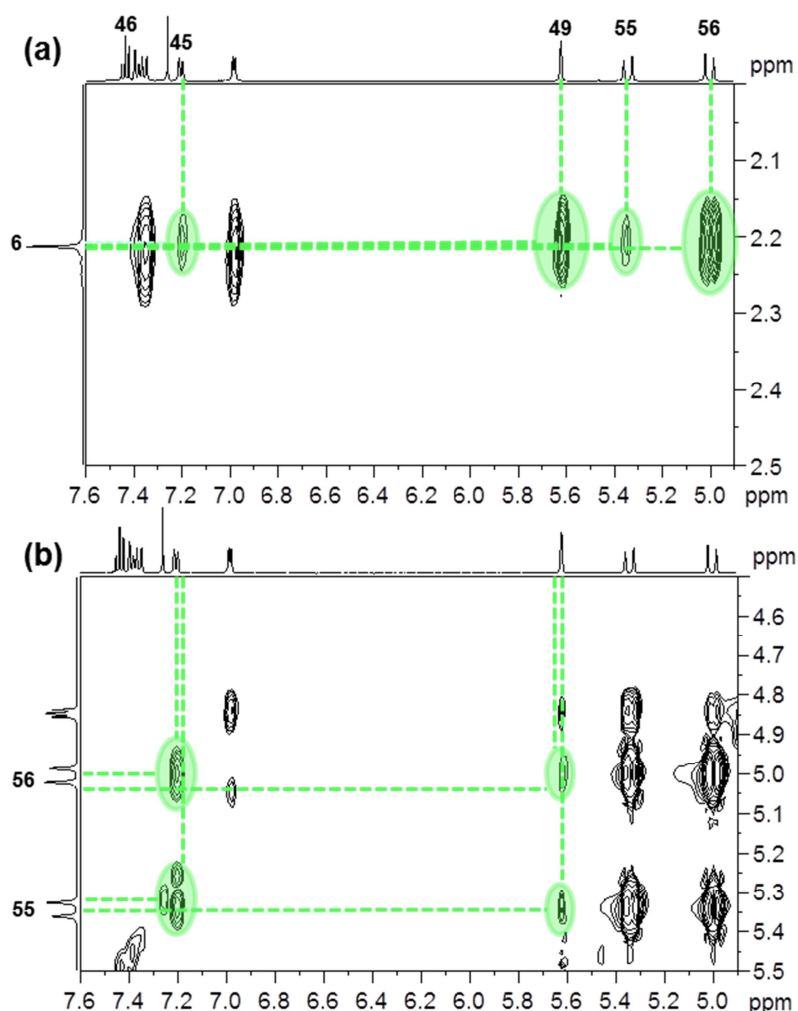
R = allgemeine Gaskonstante (8.314 J/(mol·K))

T = Temperatur in Kelvin (298 K)

Dies deckt sich mit den ermittelten Daten des NOESY-Spektrums in Lösung und der Struktur im Festkörper. Es ist zu beachten, dass die Stereochemie an den Valin-Einheiten nicht durch die Röntgenstrukturaufnahme aufgelöst werden konnte. Diese wurde nachträglich hinzugefügt und so die resultierende Struktur bestimmt. Aus diesem Grund ist auch ein quantitativer Vergleich der Abstände im NOESY-Spektrum mit denen der Struktur im Festkörper als schwierig anzusehen. Eine qualitative Auswertung ist jedoch möglich. Die charakteristischen Protonen für den Vergleich mit dem erhaltenen NOESY-Spektrum sind in Abbildung 4.4 gekennzeichnet. In



Abbildung 4.5 sind die wesentlichen Ausschnitte des NOESY-Spektrums dargestellt. Die Aufnahme von NOESY-Spektren eignet sich für Abstände bis zu 4.5 Å, wobei in der Praxis oft schon bei kleineren Abständen kein Kreuzsignal mehr zu beobachten ist.



**Abbildung 4.5:** Relevante Ausschnitte des NOESY-Spektrums von **2** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Die grün markierten Bereiche stellen einen positiven NOESY-Effekt dar, deren nach Gleichung (2) berechneten Abstände neben den theoretisch berechneten und aus der Struktur im Festkörper ermittelten in Tabelle 3 zu finden sind.

$$r_{x,y} = \sqrt[6]{\frac{I_{\text{ref}}}{I_{x,y}}} \times r_{\text{ref}} \quad (2)$$

$I_{\text{ref}}$  = Integral des NOESY-Signals der Referenzprotonen

$I_{x,y}$  = Integral des NOESY-Signals der Protonen x und y

$r_{\text{ref}}$  = festgelegter Referenzabstand

$r_{x,y}$  = zu berechnender Abstand zwischen den Protonen x und y

**Tabelle 3:** Aus den theoretischen Berechnungen sowie der Struktur im Festkörper ermittelte und dem NOESY berechnete Abstände von **2**. Alle Abstände sind in Ångström (Å) angegeben. Als Referenz wurde der Abstand zwischen den Protonen 45 und 46 gewählt und auf 2.327 Å festgesetzt.

Protonen	( <i>P</i> )- <b>2</b> <sup>Kristall</sup>	( <i>M</i> )- <b>2</b> <sup>berechnet</sup>	( <i>P</i> )- <b>2</b> <sup>berechnet</sup>	NOESY
45/46	2.327	2.450	2.475	2.327 <sub>ref</sub>
55/45	2.670	3.321	2.731	2.962
56/45	2.528	2.331	2.666	2.828
55/49	3.107	2.973	3.545	3.241
56/49	3.581	3.782	3.567	3.496
45/6	4.129	3.297	4.271	4.175
49/6	2.476	3.272	2.683	2.681
55/6	3.948	4.070	4.034	4.175
56/6	2.575	2.750	2.664	2.659

Aus den Daten ist zu entnehmen, dass die Größenordnung der Abstände übereinstimmt. Allerdings ist anzumerken, dass die aus dem NOESY-Spektrum ermittelten Abstände meist größer sind als die der Struktur im Festkörper. Die theoretisch bestimmten Abstände der *P*-Konformation besitzen eine gute Übereinstimmung mit denen der Struktur im Festkörper und den berechneten aus den NOESY-Daten. Insbesondere die grün markierten Werte zeigen die eindeutig vorliegende Konformation an und dass es sowohl mittels theoretischer Berechnungen als auch der Auswertung von NOESY-Spektren möglich ist, eine Bestimmung der vorliegenden Stereochemie durchzuführen. Somit erfolgte eine Validierung der theoretischen und NMR-spektroskopischen Messdaten mittels der vorhandenen Struktur im Festkörper.

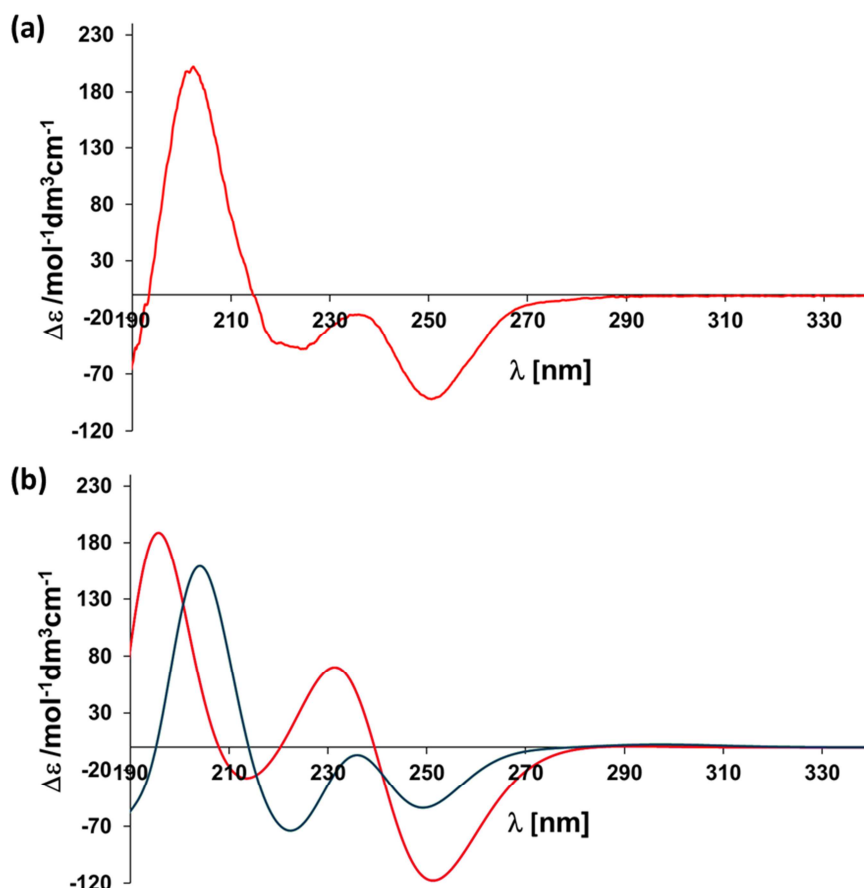
Die Aufnahme von NOESY-Spektren und theoretische Berechnungen der Strukturen stellen folglich gute Methoden zur Bestimmung der Abstände dar. Auf diese Art können stereochemische Untersuchungen insbesondere im Vergleich mit theoretischen Rechnungen auch ohne Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, wie es bei den Systemen **3** und **4** unter anderem der Fall ist.

Zusätzlich wurden die CD-Spektren der beiden Konformere berechnet und mit dem experimentell bestimmten Spektrum verglichen. Zu diesem Zweck wurden von G. Haberhauer zeitabhängige DFT-Rechnungen mit dem B3LYP als Funktional und unter Verwendung des 6-31G\* Basissatzes durchgeführt. Es wurden die Energien, die Oszillatorstärken und die Rotationsstärken der 200 niedrigsten Singulett-

Anregungen basierend auf der optimierten Grundgeometrie bestimmt. Die CD-Spektren wurden durch die Überlappung der Gauss-Funktionen für jeden Übergang simuliert. Die Intensität der Spektren wurde denen der experimentellen Werte angeglichen.

Bei dem unsubstituierten Biphenyl tritt bei Diederwinkeln von weniger als 90° eine Konjugation zwischen den beiden phenylischen Ringen auf. Der energieärmste Elektronenübergang (erste Absorptionsbande) wird dabei am stärksten durch den HOMO/LUMO-Übergang beeinflusst. Die Berechnung der Energie, der Oszillatorstärke und der Rotationsstärke bei der Bestimmung der CD-Spektren wird stark durch die Substituenten und durch Größe und Vorzeichen (minus oder plus) des Diederwinkels bestimmt. Letzteres gibt wiederum Aufschluss über die Konformation (*M* oder *P*). Die Betrachtung der simulierten CD-Spektren erfolgt somit vor allem unter Berücksichtigung des konjugierten Systems der Biphenyleinheit und den daraus folgenden HOMO/LUMO-Übergängen, welche denen des unsubstituierten Biphenyls entsprechen. Hierzu werden die Symmetrien der Orbitale von **2** denen des Biphenyls zugeordnet. Die entsprechenden Banden werden mit den experimentell ermittelten verglichen.

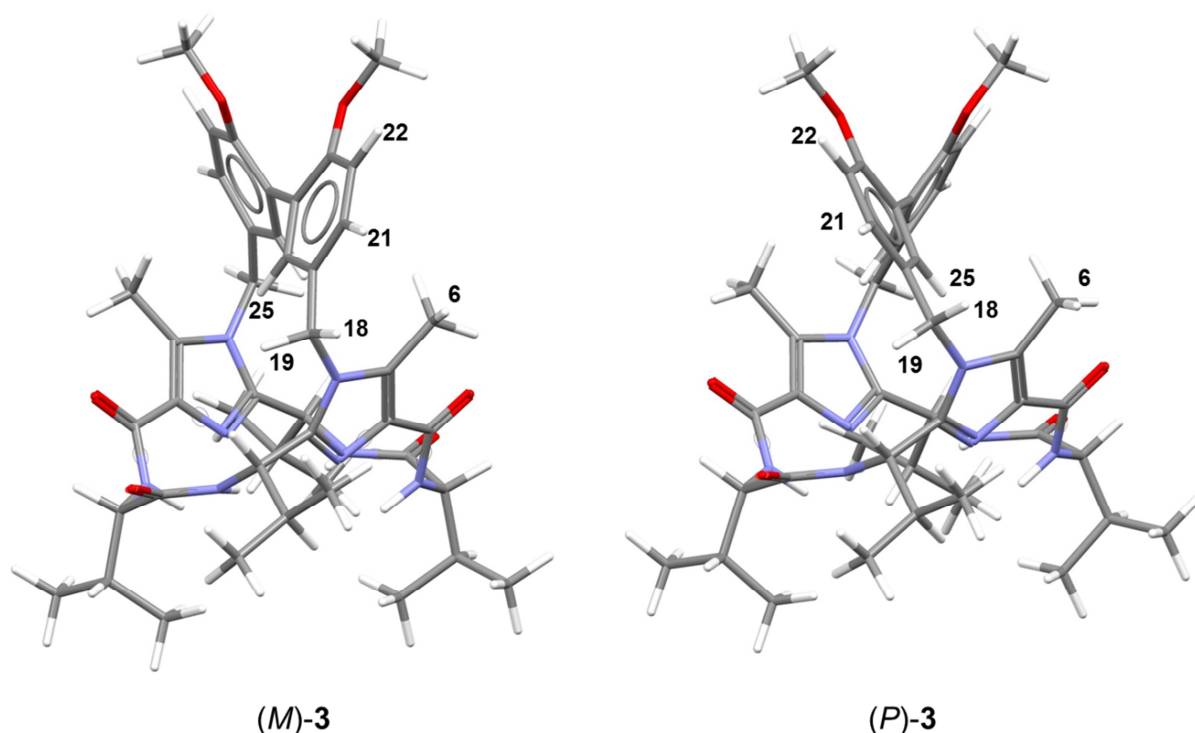
In Abbildung 4.6 sind die berechneten Spektren (b) und das experimentell bestimmte Spektrum (a) von **2** dargestellt. Der zuvor erwähnte HOMO/LUMO-Übergang des Biphenyls ist bei **2** nicht länger der energieärmste, sondern entspricht dem HOMO-4/LUMO-Übergang. Im Falle des *M*-Isomers führt dies dazu, dass im Bereich von etwa 257 nm verschiedene Banden mit unterschiedlichen Vorzeichen gefunden werden. So wird in Summe in diesem Bereich eine Bande mit negativem Cotton-Effekt gefunden, welche kleiner als die bei 220 nm ist. Bei dem entsprechenden *P*-Isomer wird dieser Bereich stark vom Elektronenübergang beeinflusst, welcher dem des Biphenyls entsprechen würde. Dieser weist einen ausgeprägten negativen Cotton-Effekt auf, welcher stärker als der bei 210 nm ist. Das gleiche Verhalten zeigt sich im experimentell bestimmten Spektrum. Somit konnte die Konformation als *P* durch den Vergleich der simulierten mit dem gemessenen Spektrum bestätigt werden.



**Abbildung 4.6:** (a) Experimentell bestimmtes CD-Spektrum von **2** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); (b) berechnete CD-Spektren des Disulfids (*M*)-**2** (blau) und (*P*)-**2** (rot) (TD-DFT B3LYP/6-31G\*)

### 4.1.3 Strukturuntersuchung des Dimethoxybiphenylsystems **3**

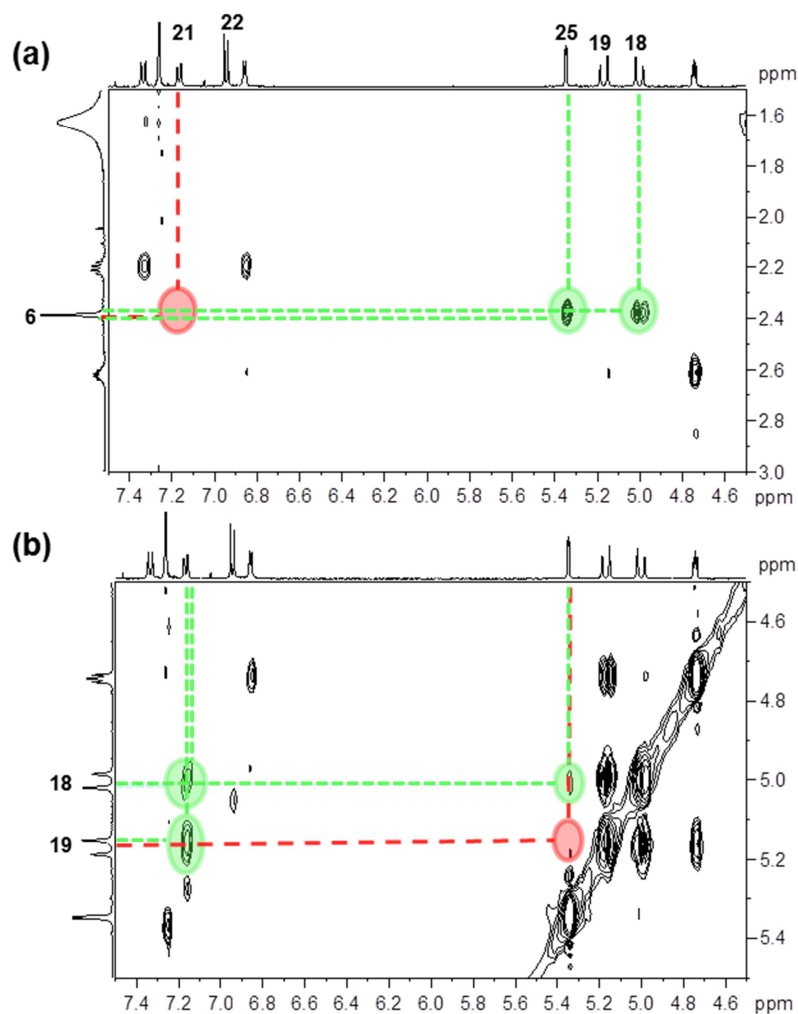
Die *ab initio* Rechnungen zur Bestimmung der relativen Stabilitäten der Konformere des Dimethoxybiphenylsystems **3** wurden von G. Haberhauer durchgeführt und erfolgten mit Gaussian 03.<sup>[33]</sup> Es wurde eine vollständige Geometrieoptimierung unter Verwendung des Dichtefunktional B3LYP und des Basissatzes 6-31G\* ausgeführt. Die berechneten Strukturen von den beiden möglichen Konformeren der Dimethoxyverbindung **3** sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Aus diesen wurden die Diederwinkel und die Abstände der Protonen ermittelt. Die relevanten Protonen sind nummeriert.



**Abbildung 4.7:** Berechnete Strukturen des Dimethoxyderivates **3** (B3LYP/6-31G\*).

Aus den berechneten Strukturen ergibt sich ein Energieunterschied zugunsten des (*P*)-**3** Isomers von 16.4 kJ/mol. Dies entspricht einer Boltzmann-Verteilung von 99.9% zugunsten des thermodynamisch stabileren Produktes (Gleichung (1)).

Um einen direkten Vergleich mit experimentell bestimmbar Daten zu erhalten, wurde ein NOESY-Spektrum aufgenommen. Aus diesem wurden die Abstände ermittelt und mit den berechneten Daten verglichen. In Abbildung 4.8 sind die wesentlichen Ausschnitte des Spektrums dargestellt. Die grün markierten Bereiche stellen einen positiven NOESY-Effekt dar, welche für die *P*-Konformation sprechen. Die rot markierten Stellen kennzeichnen hingegen Gebiete in denen ein Effekt auftreten müsste, wenn die *M*-Konformation vorliegen würde.



**Abbildung 4.8:** Relevante Ausschnitte des NOESY-Spektrums von **3** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

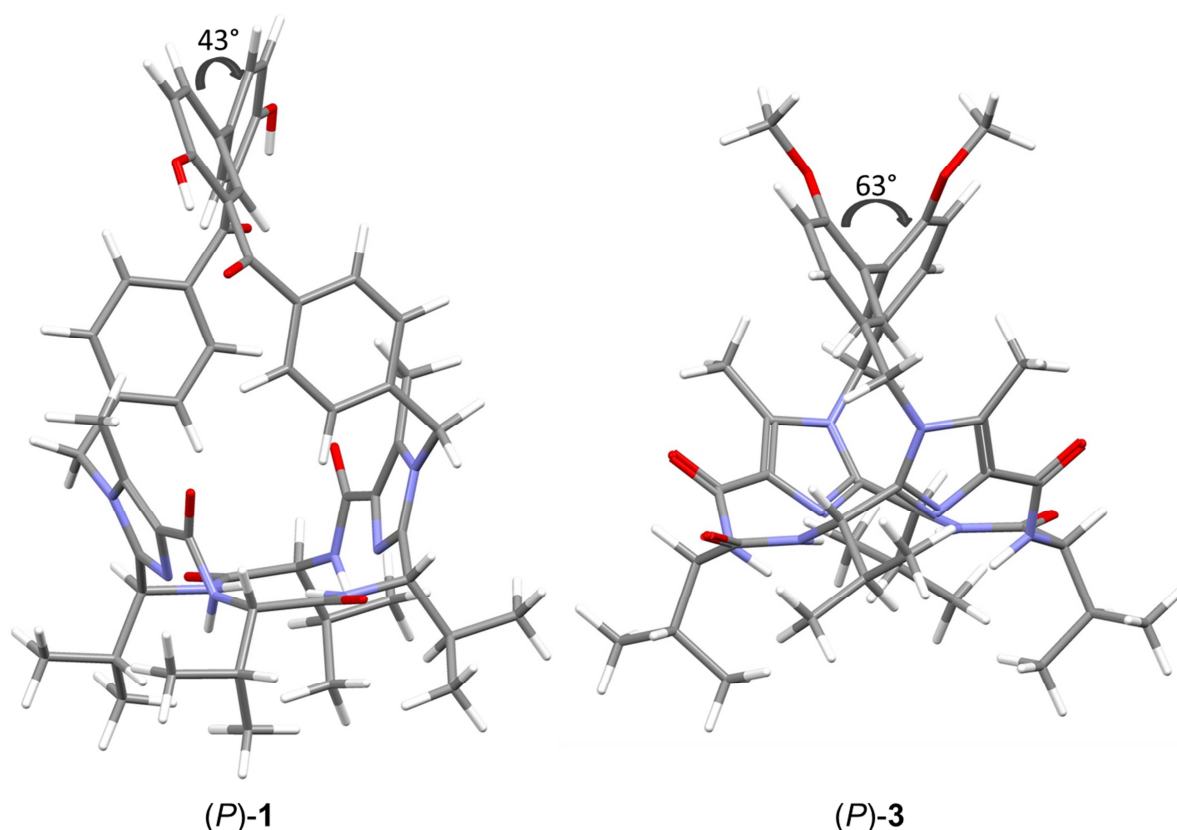
Neben der qualitativen Auswertung des NOESY-Spektrums wurden zudem die Abstände mittels Gleichung (2) bestimmt. Als Referenz wurde das Signal der phenylischen Protonen 21 und 22 gewählt und der Abstand dieser auf 2.450 Å festgesetzt. Die experimentell bestimmten sowie die aus den theoretischen Berechnungen ermittelten Abstände der beiden Konformere sind in Tabelle 4 aufgelistet.

**Tabelle 4:** Aus den theoretischen Berechnungen ermittelte und dem NOESY berechnete Abstände von **3**. Alle Abstände sind in Ångström (Å) angegeben. Als Referenz wurde der Abstand zwischen den Protonen 21 und 22 gewählt und auf 2.450 Å festgesetzt.

Protonen	( <i>M</i> )- <b>3</b>	( <i>P</i> )- <b>3</b>	NOESY
21/22	2.450	2.446	2.450 <sub>ref</sub>
19/21	3.456	2.707	2.823
18/21	2.339	2.764	3.079
18/25	3.806	3.412	3.667
19/25	2.855	3.687	---
6/25	3.463	2.479	2.656
6/18	2.849	2.644	2.709
6/21	2.992	5.061	---

In der *M*-Konformation treten große Abstände zwischen den Protonen 19/21, 18/25 und 6/25 auf, während die entsprechenden Abstände in der berechneten *P*-Konformation wesentlich kleiner ausfallen. Die berechneten Abstände aus dem NOESY-Spektrum für die Protonen 19/21 und 6/25 legen eindeutig die *P*-Konformation nahe. Der errechnete Abstand für die Protonen 18/25 könnte jedoch vorerst für beide Konformationen sprechen. Da allerdings kein Signal zwischen 19 und 25 auftritt, welches bei dem *M*-Isomer der Fall sein müsste, lässt sich aus diesen beiden Zusammenhängen ebenfalls auf das *P*-Isomer schließen. Die Protonen 18/21 und 6/21 des *M*-Isomers zeigen kleinere Abstände als die der *P*-Konformation. Für 6/21 tritt jedoch kein Signal im NOESY-Spektrum auf, wie es für (*M*)-**3** der Fall wäre. Der berechnete Abstand für 18/21 entspricht ebenfalls eher dem des *P*-Konformers. Aus dem NOESY-Spektrum kann die vorliegende Konformation somit eindeutig als *P* bestimmt werden. Die experimentellen Daten decken sich folglich mit den theoretisch berechneten Energieunterschieden.

Der Diederwinkel der Biphenyl-Komponente lässt sich ebenfalls aus den berechneten Strukturen entnehmen und entspricht  $\theta_{\text{C(O)}-\text{C}-\text{C}-\text{C(O)}} = 63^\circ$ . Somit ergibt sich ein um  $20^\circ$  größerer Winkel im Vergleich zum schon bekannten Biphenolsystem (*P*)-**1**<sup>[21]</sup> (Abbildung 4.9) und einen  $23^\circ$  größeren Winkel als für den berechneten des Biphenylsystems (*P*)-**2**.

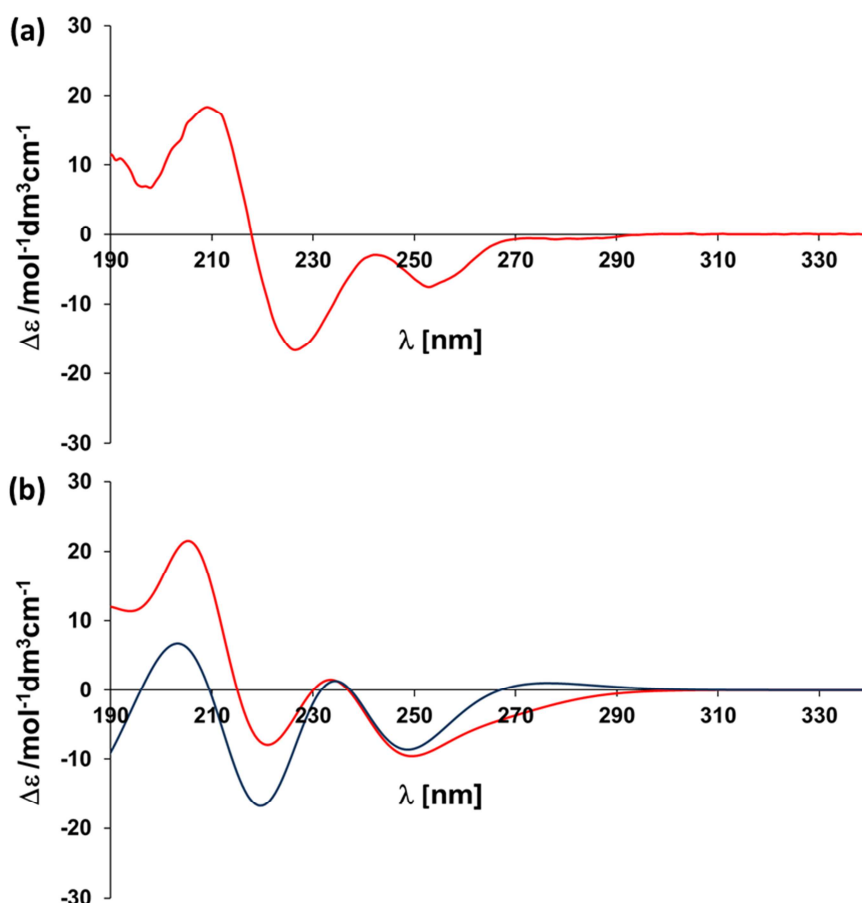


**Abbildung 4.9:** Vergleich der Diederwinkel von (P)-1 und (P)-3.

Es konnte somit erfolgreich die Konformation des Biphenylsystems **3** bestimmt werden. Zudem wurde die Vorgabe erfüllt, durch eine gespanntere Brücke einen größeren Diederwinkel zu erreichen.

Zusätzlich wurden die CD-Spektren der beiden Konformere berechnet und mit dem experimentell bestimmten Spektrum verglichen. Zu diesem Zweck wurden von G. Haberhauer zeitabhängige DFT-Rechnungen mit dem B3LYP als Funktional und unter Verwendung des 6-31G\* Basissatzes durchgeführt. Es wurden die Energien, die Oszillatorstärken und die Rotationsstärken der 200 niedrigsten Singulett-Anregungen basierend auf der optimierten Grundgeometrie bestimmt. Die CD-Spektren wurden durch die Überlappung der Gauss-Funktionen für jeden Übergang simuliert. Die Intensität der Spektren wurde denen der experimentellen Werte angeglichen. Die Betrachtung der Spektren erfolgt unter dem gleichen Blickwinkel wie bei dem zuvor beschriebenen Biphenylsystem **2**. Für eine nähere Beschreibung siehe Kapitel 4.1.2.



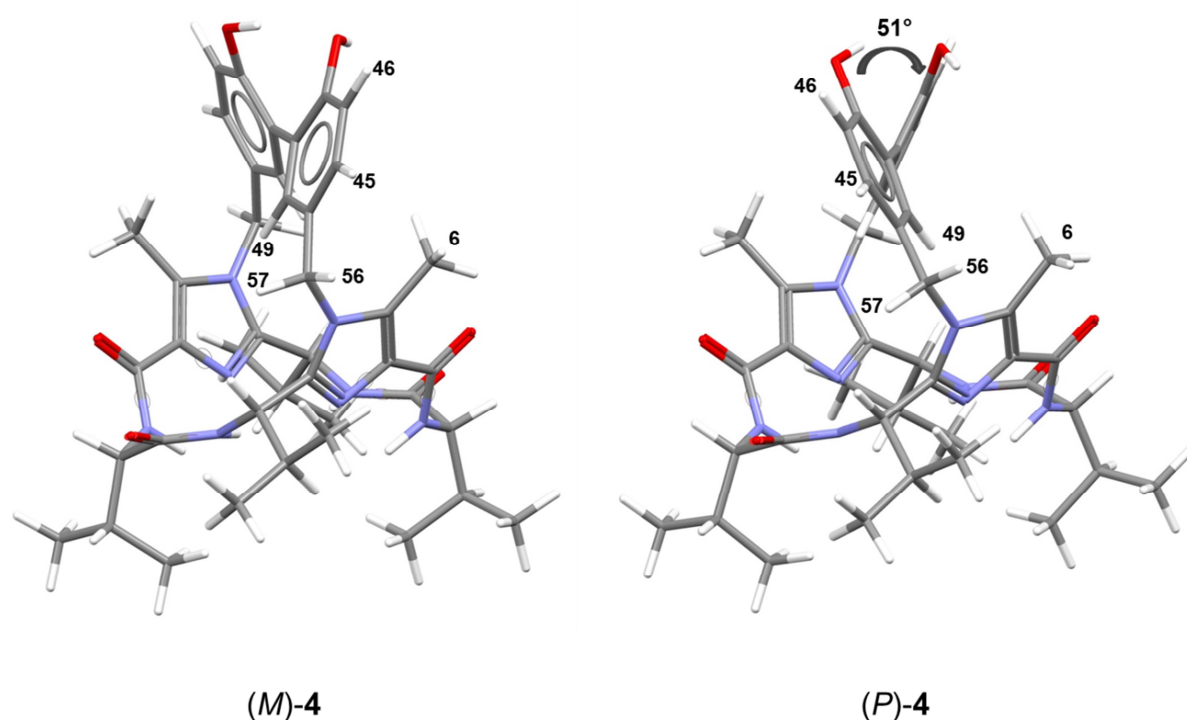


**Abbildung 4.10:** (a) Experimentell bestimmtes CD-Spektrum von **3** in CH<sub>3</sub>CN ( $2.5 \cdot 10^{-4}$  M); (b) berechnete CD-Spektren des Disulfids (*M*)-**3** (blau) und (*P*)-**3** (rot) (TD-DFT B3LYP/6-31G\*).

Der in Kapitel 4.1.2 erwähnte HOMO/LUMO-Übergang des Biphenyls entspricht bei den berechneten Spektren bei (*M*)-**2** dem HOMO-1/LUMO- und bei (*P*)-**2** dem HOMO/LUMO-Übergang und liegt bei etwa 272 nm für das *M*-Isomer und bei 279 nm für das *P*-Isomer. Das berechnete Spektrum des *M*-Isomer weist in diesem Bereich einen positiven Cotton-Effekt auf, während das entsprechende *P*-Isomer einen negativen Cotton-Effekt besitzt (Abbildung 4.10b). Im gemessenen Spektrum (Abbildung 4.10a) ist in diesem Gebiet eine wenn auch kleine negative Bande zu erkennen. Somit konnte auch in diesem Fall die Konformation als *P* durch den Vergleich der berechneten Spektren mit dem gemessenen Spektrum bestätigt werden.

#### 4.1.4 Strukturuntersuchung des Dihydroxybiphenylsystems 4

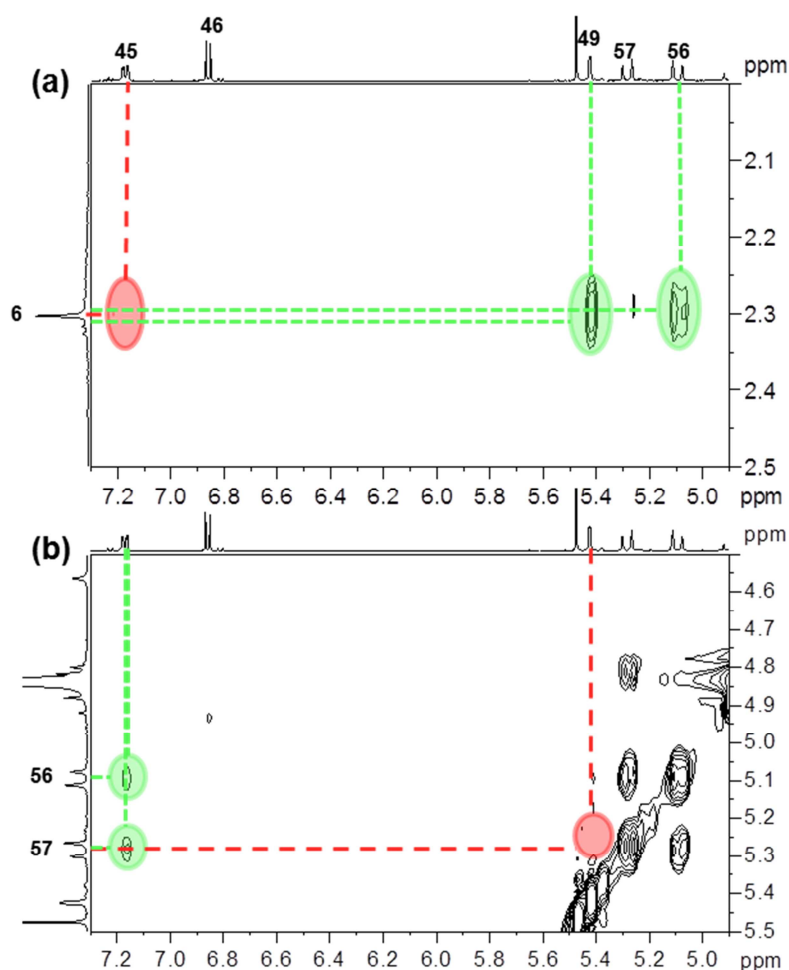
Die *ab initio* Rechnungen zur Bestimmung der relativen Stabilitäten der Konformere des Dihydroxybiphenylsystems 4 wurden von G. Haberhauer durchgeführt und erfolgten mit Gaussian 03.<sup>[33]</sup> Es wurde eine vollständige Geometrieoptimierung unter Verwendung des Dichtefunktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31G\* ausgeführt. Die berechneten Strukturen von den beiden möglichen Konformeren der Dihydroxyverbindung 4 sind in Abbildung 4.11 zu sehen. Aus diesen wurden die Diederwinkel und die Abstände der Protonen ermittelt. Die relevanten Protonen sind nummeriert.



**Abbildung 4.11:** Berechnete Strukturen der Dihydroxybiphenylverbindung 4 (B3LYP/6-31G\*).

Auch bei diesem System ergibt sich ein Energieunterschied zugunsten des (*P*)-4 Isomers. Die Energiedifferenz beträgt 13.5 kJ/mol und entspricht einer Boltzmann-Verteilung (Gleichung (1)) von 99.6% zum Vorteil des thermodynamisch stabileren Produktes.

Um die theoretischen Rechnungen zu verifizieren wurde ebenfalls ein 2D-NOESY-Spektrum aufgenommen. Die aussagekräftigen Bereiche sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Die grün markierten Bereiche stellen einen positiven NOESY-Effekt dar, welche für die *P*-Konformation sprechen. Die rot markierten Stellen kennzeichnen hingegen Gebiete in denen ein Effekt auftreten müsste, wenn die *M*-Konformation vorliegen würde.



**Abbildung 4.12:** Relevante Ausschnitte des NOESY-Spektrums von **4** (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD).

Neben der qualitativen Auswertung des NOESY-Spektrums wurden zudem die Abstände mittels Gleichung (2) bestimmt. Als Referenz wurde das Signal der phenylischen Protonen 45 und 46 gewählt und der Abstand dieser auf 2.450 Å festgesetzt. Die experimentell bestimmten sowie die aus den theoretischen Berechnungen ermittelten Abstände der beiden Konformere sind in Tabelle 5 aufgelistet.

**Tabelle 5:** Aus den theoretischen Berechnungen ermittelte und dem NOESY berechnete Abstände von **4**. Alle Abstände sind in Ångström (Å) angegeben. Als Referenz wurde der Abstand zwischen den Protonen 45 und 46 gewählt und auf 2.450 Å festgesetzt.

Protonen	( <i>M</i> )- <b>4</b>	( <i>P</i> )- <b>4</b>	NOESY
45/46	2.493	2.481	2.450 <sub>ref</sub>
49/56	3.801	3.536	---
49/57	2.883	3.597	---
45/56	2.323	2.746	3.1369
45/57	3.415	2.681	2.9977
6/56	2.848	2.668	2.666
6/49	3.374	2.587	2.595
6/45	3.074	4.398	---

In der *M*-Konformation treten große Abstände zwischen den Protonen 45/57 und 6/49 auf, während die entsprechenden Abstände in der berechneten *P*-Konformation wesentlich kleiner ausfallen. Die berechneten Abstände aus dem NOESY-Spektrum für die Protonen 45/57 und 6/49 legen eindeutig die *P*-Konformation nahe. Die Protonen 49/57 und 6/45 des *M*-Isomers zeigen kleinere Abstände als die der *P*-Konformation. Für beide tritt jedoch kein Signal im NOESY-Spektrum auf, wie es für (*M*)-**4** der Fall wäre. Die berechneten Abstände für 45/56 und 6/56 entsprechen ebenfalls eher denen des *P*-Konformers. Aus dem NOESY-Spektrum kann die vorliegende Konformation somit eindeutig als *P* bestimmt werden. Die experimentellen Daten decken sich folglich mit den theoretisch berechneten Energieunterschieden.

Der Diederwinkel, welcher sich aus den Berechnungen entnehmen lässt, beträgt 51° und liegt damit zwischen dem des Redoxschalters (*P*)-**1** und dem des Dimethoxybiphenylsystems **3**. Die Verkleinerung des Winkels im Vergleich zum Dimethoxyderivat liegt wahrscheinlich an der Ausbildung von Wasserstoffbrücken sowie an einem kleineren Radius des Substituenten.

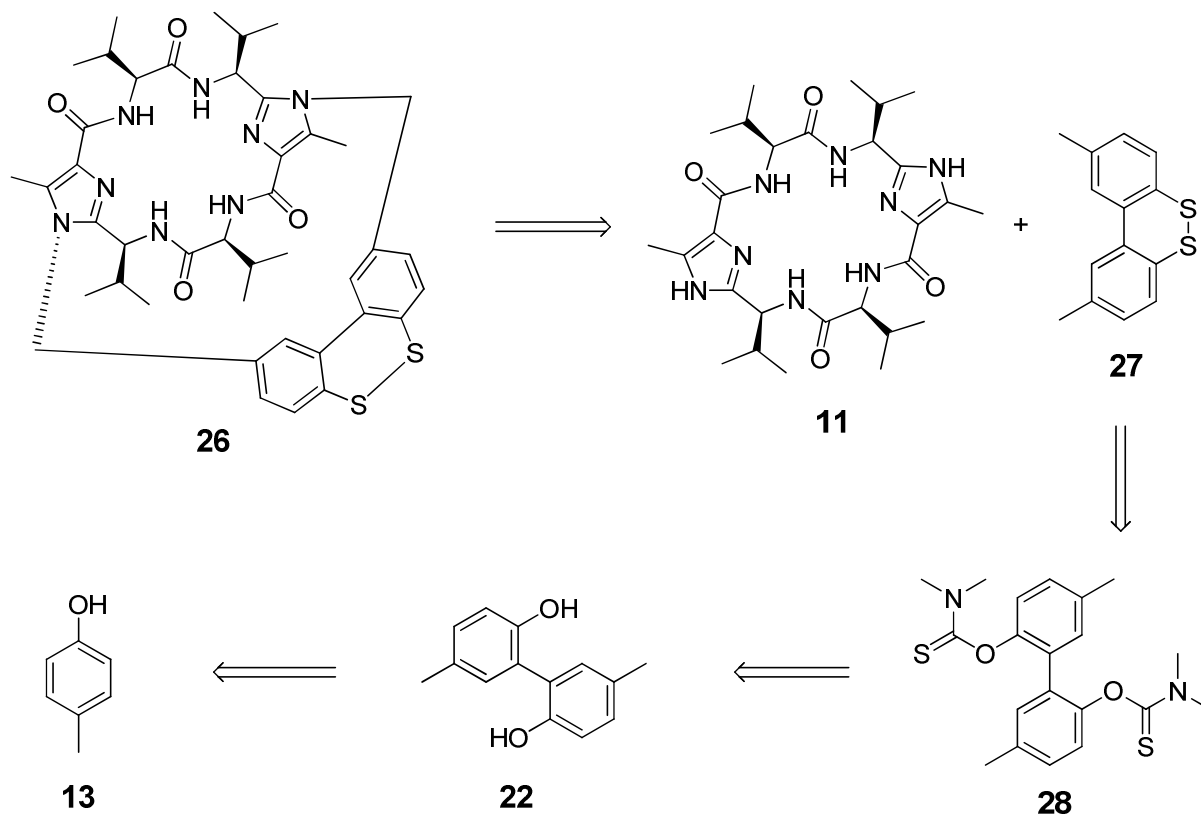
Die Strukturuntersuchung der Biphenylsysteme **2**, **3**, und **4** konnte somit erfolgreich durchgeführt werden. Die Vergrößerung des Diederwinkels im Vergleich zum Redoxschalter **1** gelang ebenfalls und somit wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Linker für den Bau des unidirektionalen Disulfidschalters die Methylengruppe eingeführt.

## 4.2 Redoxschalter

In dieser Arbeit sollten zum einen abschließende Untersuchungen zum Redoxschalter (*P*)-**1** durchgeführt und zum anderen ein neues Redoxsystem beruhend auf Disulfidbrücken hergestellt und untersucht werden. Als Basis diente hierfür das Biaryldisulfid **27**.

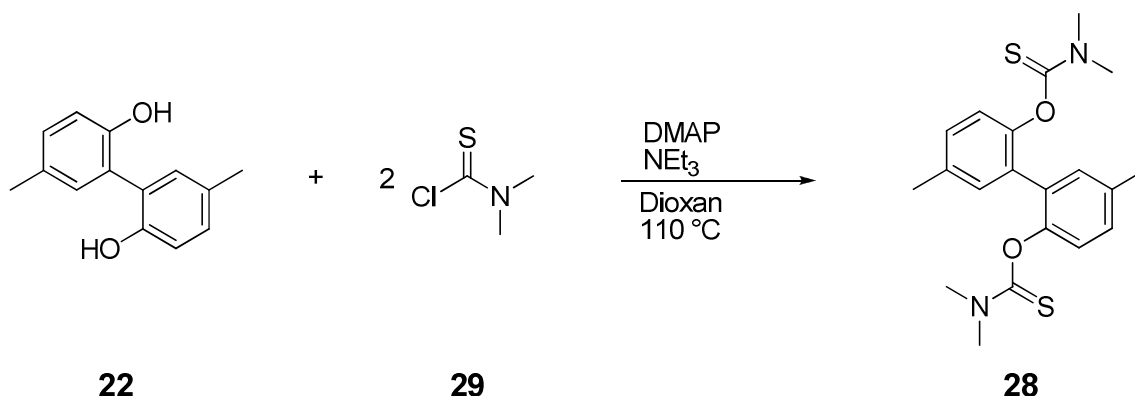
### 4.2.1 Darstellung des Disulfidsystems **26**

Die retrosynthetische Darstellung (Schema 4.13) des Disulfidsystems **26** erfolgt zunächst durch Spaltung an den Methylengruppen. Dadurch werden die (*L*)-Valin-Klammer **11** und der Disulfidbaustein **27** erhalten. Die Retrosynthese der (*L*)-Valin-Klammer wurde bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Das Disulfid **27** kann zunächst in das Thiocarbamat **28** und anschließend in das Biphenol **22** zerlegt werden. Durch Spaltung an der Biarylbindungsachse wird abschließend *p*-Kresol (**13**) als Grundbaustein erhalten.



Schema 4.13: Retrosynthese des Disulfidschalters **26**.

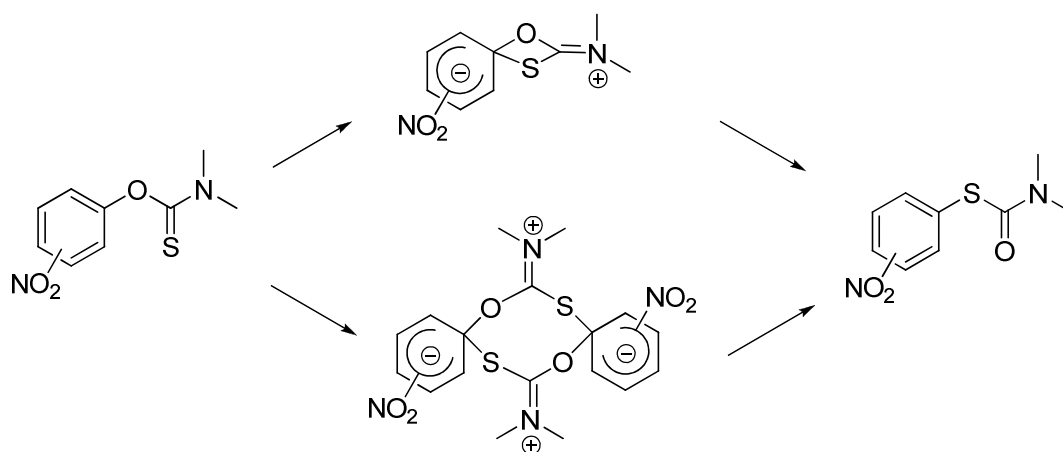
Die Darstellung des Disulfids **27** erfolgt über die Dihydroxybiarylverbindung **22**. Die Synthese wurde bereits in Kapitel 4.1.1 besprochen. Zunächst erfolgte die Überführung des Biphenolderivates **22** in die Thiocarbamatkomponente **28**. Hierzu wurden das Biphenol **22** und das Carbamoylchlorid **29** zusammen mit *N,N*-Dimethylaminopyridin und Triethylamin in Dioxan sechs Tage in der Hitze gerührt (Schema 4.14).



**Schema 4.14:** Synthese der Thiocarbamatverbindung **28**.

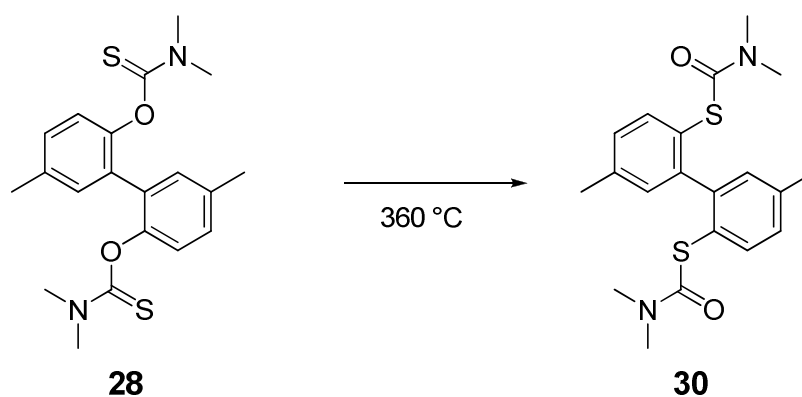
Die Reaktion verläuft nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus. Im ersten Schritt wird die Hydroxyfunktion des Phenols deprotoniert. Anschließend findet eine Addition an den Thiocarbonylkohlenstoff mit abschließender Abspaltung des Chlorids statt. Das Produkt konnte mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR sind die beiden Signal der Methylgruppen am Stickstoff bei 3.27 und 3.03 ppm zu erkennen.

Das zuvor erhaltene Produkt muss weiter in einer Newman-Kwart-Umlagerung umgesetzt werden. Es gibt prinzipiell drei Möglichkeiten diese Umlagerung durchzuführen.<sup>[34]</sup> Die erste besteht in der Einwirkung hoher Temperaturen auf den Feststoff. Die zweite Möglichkeit bietet sich in einer palladiumkatalysierten Reaktion in Toluol. Als drittes findet sich in der Literatur diese Umlagerung mittels Mikrowellenstrahlung. Elektronenziehende Substituenten begünstigen dabei die Umlagerung, in dem sie die bei der Reaktion auftretende negative Ladung im Arylring stabilisieren. Der allgemein akzeptierte Mechanismus legt die Beteiligung nur eines Moleküls zu Grunde, während eine Publikation von Burns *et al.* einen bimolekularen Mechanismus vorschlägt.<sup>[34e]</sup> Die beiden möglichen Reaktionsverläufe sind in Schema 4.15 dargestellt.



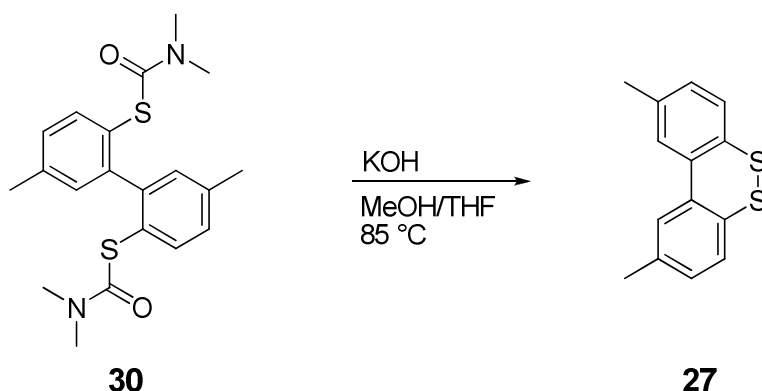
**Schema 4.15:** Mögliche Reaktionsverläufe für die Newman-Kwart-Umlagerung.

Das vorliegende Edukt wurde zunächst mit der palladiumkatalysierten Variante versucht umzusetzen. Da dies aber keinen Erfolg hatte, wurde auf die Methode der hohen Temperaturen zurückgegriffen. Bei dieser wurde die Substanz **28** für eine Stunde unter Argon auf etwa 360 °C erhitzt (Schema 4.16).



**Schema 4.16:** Newman-Kwart-Umlagerung zur Verbindung **30**.

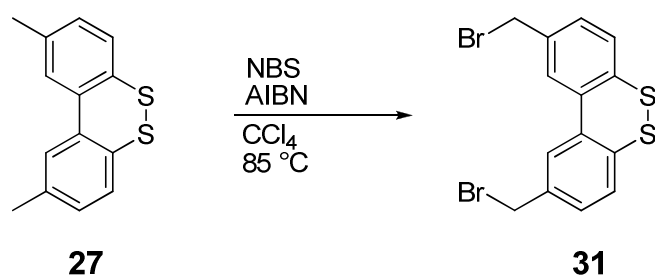
Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung sauber isoliert und anschließend massenspektrometrisch und via NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die beiden Singulets der Methylgruppen am Stickstoff bei 3.27 und 3.03 ppm fallen nach der Reaktion zu einem Signal bei 2.87 ppm zusammen. Dies weist darauf hin, dass die zuvor herrschende Rotationshemmung um die C-N-Bindung nicht länger vorliegt und die Methylgruppen somit nicht länger unterscheidbar sind. Im nächsten Schritt erfolgte die basische Hydrolyse zum Disulfid **27** mit Kaliumhydroxid in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch in der Hitze (Schema 4.17).



**Schema 4.17:** Basische Hydrolyse zu dem Disulfid **27**.

Diese basische Hydrolyse lieferte das gewünschte Produkt, welches per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden konnte. Das Signal der Methylgruppen am Stickstoff bei 2.87 ppm war nicht länger zu beobachten.

Bevor das Disulfid **27** an die (*L*)-Valin-Klammer angebracht werden konnte, musste dieses noch entsprechend funktionalisiert werden. Dies geschah mit Hilfe der Wohl-Ziegler-Bromierung in einer radikalischen Substitution mit *N*-Bromsuccinimid als Bromierungsreagenz in Tetrachlorkohlenstoff. Als Radikalstarter wurde Azobis-*iso*-butyronitril gewählt (Schema 4.18).

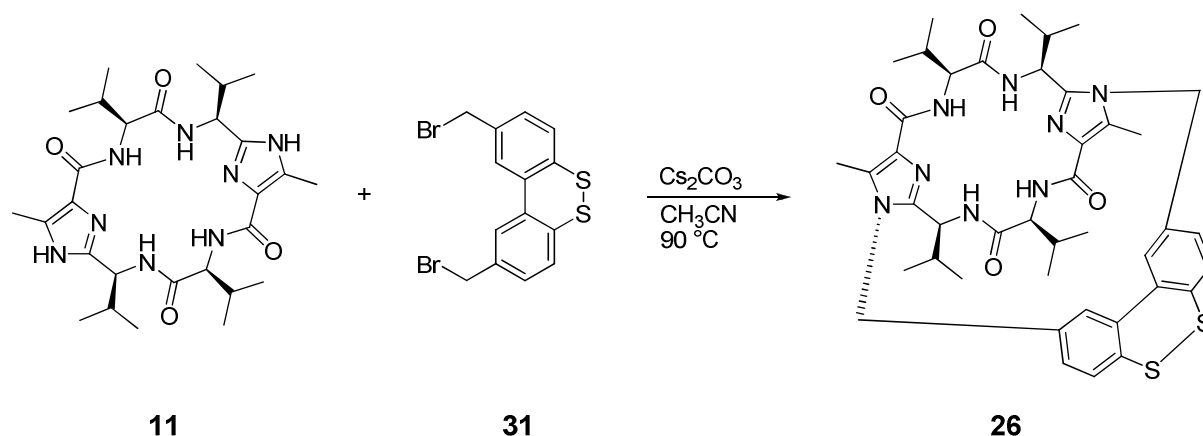


**Schema 4.18:** Radikalische Bromierung zu dem Disulfid **31**.

Die radikalische Substitution lieferte neben dem gewünschten Produkt auch geringe Mengen anderer benzyliker Bromierungsprodukte. Zu dem lag nach der Reaktion noch etwas Edukt vor. Die Aufreinigung erwies sich allerdings als schwierig, da zum einen die Polaritäten und somit das Laufverhalten bei der chromatographischen Reinigung der Substanzen ähnlich war und zum anderen das Dibromid **31** dazu neigte zum Aldehyd zu oxidieren, wurde bei einer Reinheit von 85% und einer Ausbeute von 91% auf eine weitere Reinigung verzichtet und das Gemisch weiter eingesetzt. Ein Teil wurde jedoch für analytische Zwecke weiter aufgereinigt.

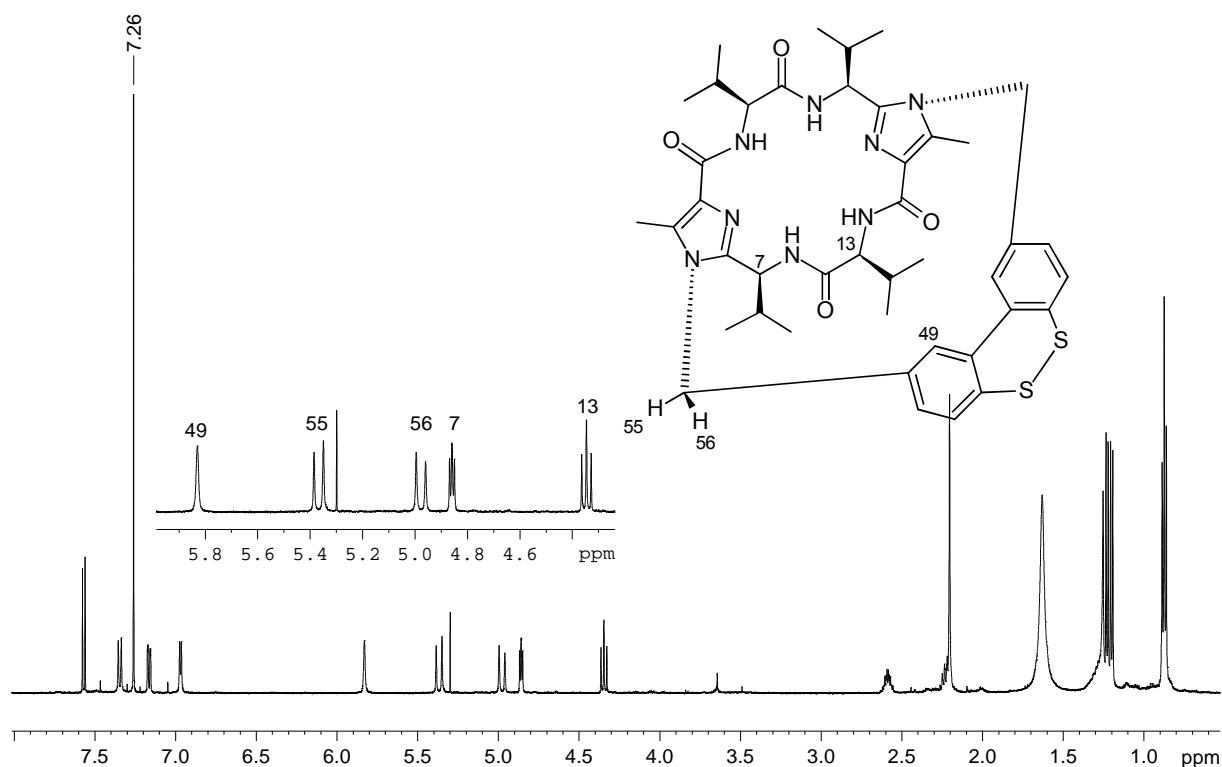
Abschließend erfolgte die Anbringung der Disulfidbrücke **31** an die (*L*)-Valin-Klammer **11**. Dies geschah analog zu den Biphenylsystemen in einer basenkatalysierten nukleophilen Substitution (Schema 4.19).





**Schema 4.19:** Synthese des Disulfidschalters **26**.

Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Die Klammer **11** war bereits nach zwei Stunden nicht länger im Chromatogramm zu erkennen. Nach wässriger und säulenchromatographischer Aufarbeitung erfolgte noch eine Trennung mittels HPLC. Anschließend konnte die gewünschte Zielverbindung **26** sauber isoliert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab Signale bei 797.37 für  $[M + H]^+$  und 819.35 für  $[M + Na]^+$ , welche denen des Produktes entsprechen. Ferner sind die charakteristischen Signale der Zielverbindung in dem entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, welches in Abbildung 4.13 gezeigt ist, vorhanden.



**Abbildung 4.13:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Disulfidsystems **26** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

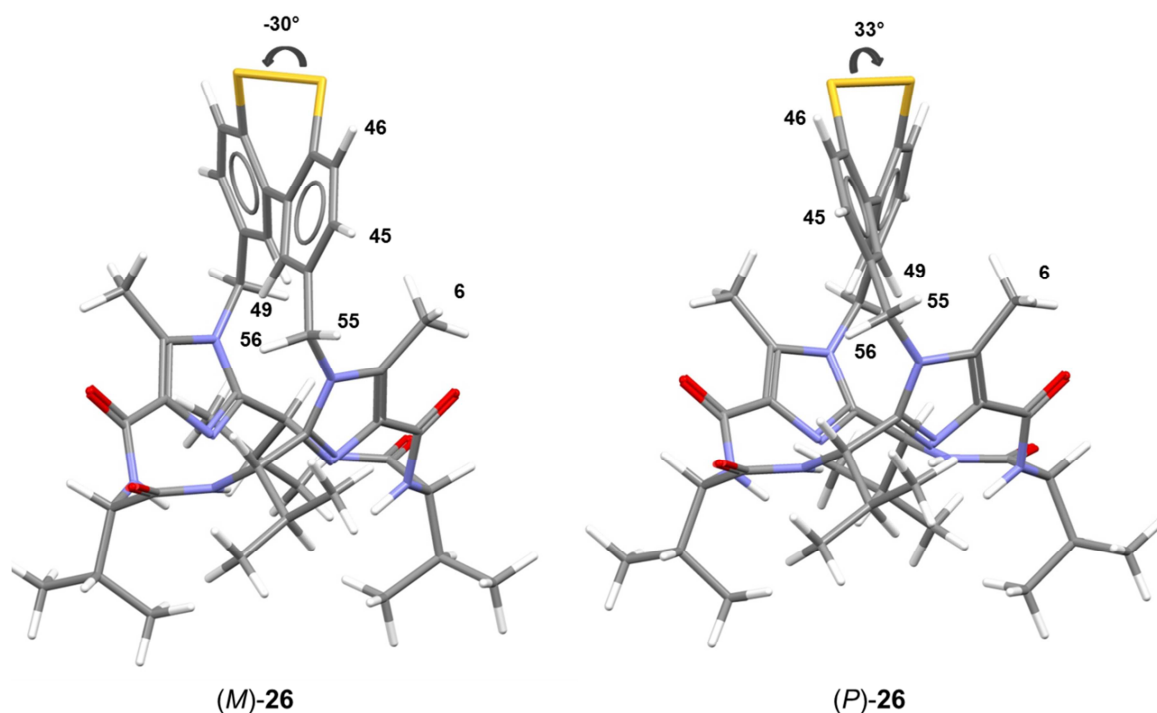
Wie schon bei den vorangegangenen Systemen beschrieben, unterliegt auch hier das in die Kavität hereinragende Proton 49 einer Hochfeldverschiebung auf 5.83 ppm. Ebenfalls sind die Signale der diastereotopen Protonen 55 und 56 der Methylengruppe bei 5.37 ppm und 4.98 ppm zu beobachten. Des Weiteren lassen sich die Signale der Klammer **11** im richtigen Verhältnis mit der Überbrückungseinheit integrieren (siehe 5.3.5).

Somit konnte die gewünschte Zielverbindung erfolgreich synthetisiert werden.

#### 4.2.2 Bestimmung der Konformation des Disulfidsystems **26**

Die *ab initio* Rechnungen zur Bestimmung der relativen Stabilitäten der Konformere des Disulfidsystems **26** wurden von G. Haberhauer durchgeführt und erfolgten mit Gaussian 03.<sup>[33]</sup> Es wurde eine vollständige Geometrieoptimierung unter Verwendung des Dichtefunktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31G\* ausgeführt.

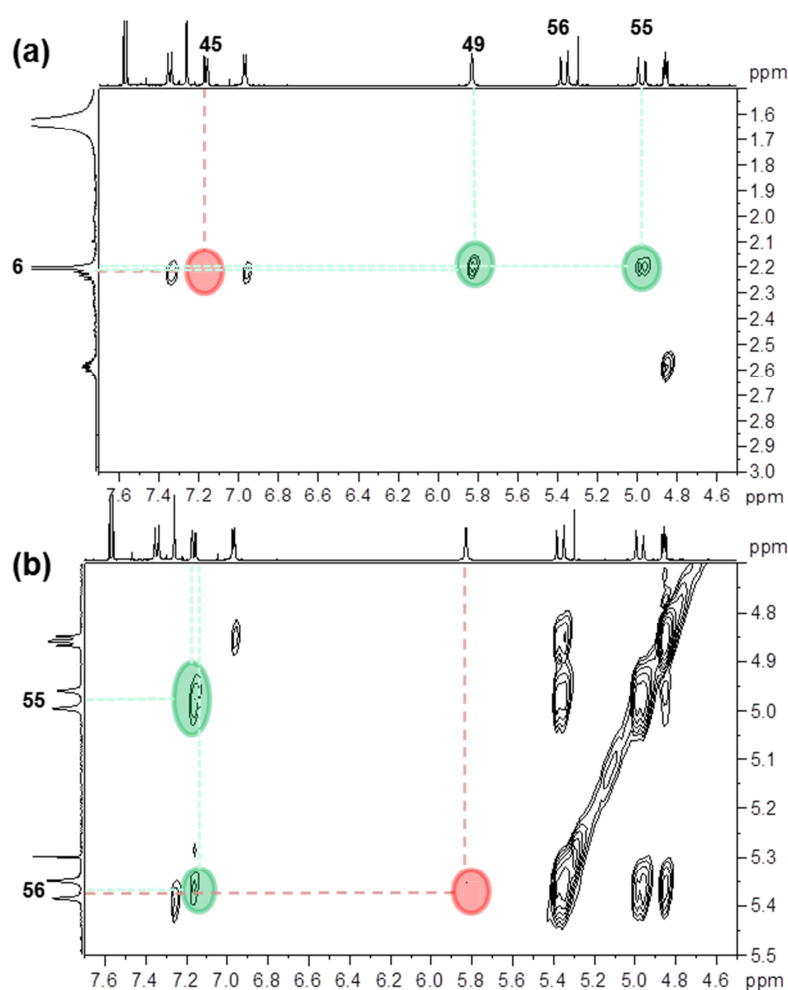
Die berechneten Strukturen von den beiden möglichen Konformeren des Disulfidsystems **26** sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Aus diesen wurden die Diederwinkel und die Abstände der Protonen ermittelt. Die relevanten Protonen sind nummeriert.



**Abbildung 4.14:** Berechnete Strukturen des Disulfidsystems **26** (B3LYP/6-31G\*).

Aus den berechneten Strukturen ergibt sich ein Energieunterschied zugunsten des (*P*)-**26** Isomers von 7.3 kJ/mol. Dies entspricht einer Boltzmann-Verteilung bei 298 K von 94.7% zugunsten des thermodynamisch stabileren Produktes (Gleichung (1)).

Um einen direkten Vergleich mit experimentell bestimmbar Daten zu erhalten, wurde ein NOESY-Spektrum aufgenommen. Aus diesem wurden die Abstände ermittelt und mit den berechneten Daten verglichen. In Abbildung 4.15 sind die wesentlichen Ausschnitte des Spektrums dargestellt. Die grün markierten Bereiche stellen einen positiven NOESY-Effekt dar, welche für die *P*-Konformation sprechen. Die rot markierten Stellen kennzeichnen hingegen Gebiete in denen ein Effekt auftreten müsste, wenn die *M*-Konformation vorliegen würde.



**Abbildung 4.15:** Relevante Ausschnitte des NOESY-Spektrums von **26** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Neben der qualitativen Auswertung des NOESY-Spektrums wurden zudem die Abstände mittels Gleichung (2) bestimmt. Als Referenz wurde das Signal der phenylischen Protonen 45 und 46 gewählt und der Abstand dieser auf 2.450 Å festgesetzt. Die experimentell bestimmten sowie die aus den theoretischen

Berechnungen ermittelten Abstände der beiden Konformere sind in Tabelle 6 aufgelistet.

**Tabelle 6:** Aus den theoretischen Berechnungen ermittelte und dem NOESY berechnete Abstände von **26**. Alle Abstände sind in Ångström (Å) angegeben. Als Referenz wurde der Abstand zwischen den Protonen 45 und 46 gewählt und auf 2.450 Å festgesetzt.

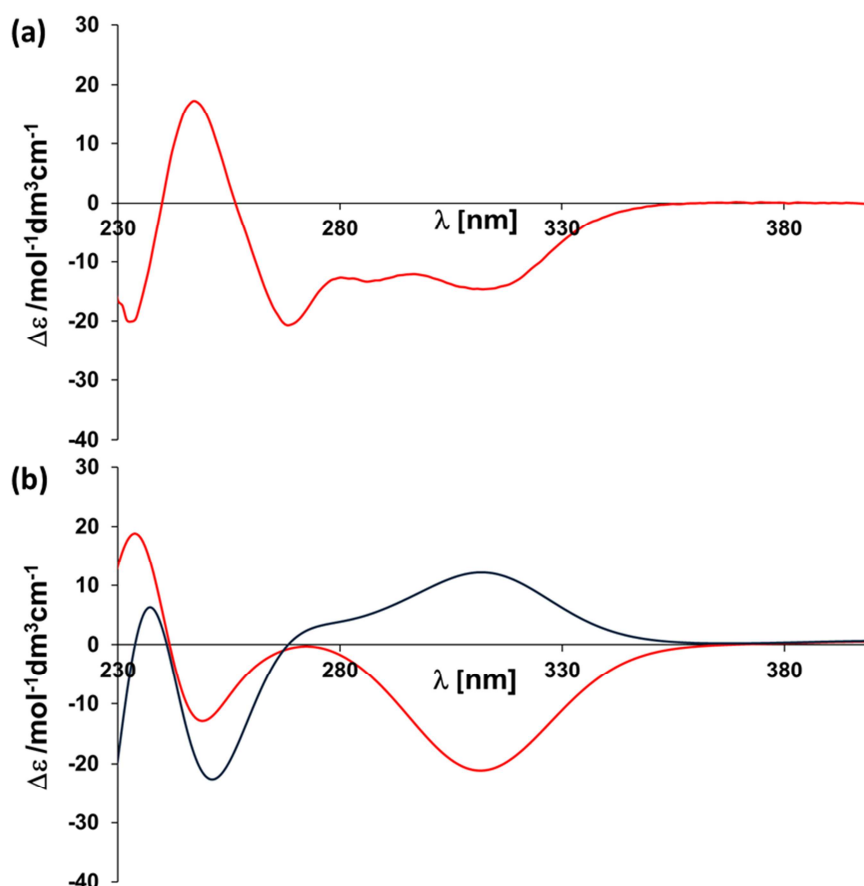
Protonen	( <i>M</i> )-23	( <i>P</i> )-23	NOESY
45/46	2.467	2.470	2.450 <sup>Ref</sup>
45/56	3.350	2.762	2.941
45/55	2.316	2.609	2.785
49/6	3.256	2.659	2.669
45/6	3.214	4.244	---
55/6	2.823	2.686	2.573
49/55	3.379	3.597	---
49/56	2.935	3.516	---

In der *M*-Konformation treten größere Abstände zwischen den Protonen 49/6 und 55/6 auf als für die *P*-Konformation. Werden diese mit den berechneten Abständen aus dem NOESY-Spektrum verglichen, zeigt sich eine bessere Übereinstimmung mit denen der *P*-Konformation. Bei den Abständen der Protonen 45/6 und 49/56 tritt der umgekehrte Fall bei den theoretisch ermittelten Strukturen auf: Hier sind die Abstände der *M*-Konformation kleiner und sollten noch Signale im NOESY-Spektrum aufzeigen, welche allerdings nicht beobachtet werden konnten. Auch dies spricht für das *P*-Isomer. Bei der Betrachtung der Kreuzsignale der beiden diastereotopen Protonen mit dem Proton 45 (45/55 und 45/56) fällt auf, dass ein Abstand in der *M*-Konformation wesentlich größer (45/56) als der andere (45/55) ist, während für die *P*-Konformation keine so deutliche Differenz auftritt. Dies ist auch bei den berechneten Signalen des NOESY-Spektrums der Fall und spricht ebenfalls für das *P*-Isomer.

Aus dem NOESY-Spektrum kann die vorliegende Konformation somit eindeutig als *P* bestimmt werden. Die experimentellen Daten decken sich folglich mit den theoretisch berechneten Energieunterschieden.

Zusätzlich wurden die CD-Spektren der beiden Konformere berechnet und mit dem experimentell bestimmten Spektrum verglichen. Zu diesem Zweck wurden von G. Haberhauer zeitabhängige DFT-Rechnungen mit dem B3LYP als Funktional und unter Verwendung des 6-31G\* Basissatzes durchgeführt. Es wurden die Energien, die Oszillatorstärken und die Rotationsstärken der 200 niedrigsten Singulett-

Anregungen basierend auf der optimierten Grundgeometrie bestimmt. Die CD-Spektren wurden durch die Überlappung der Gauss-Funktionen für jeden Übergang simuliert. Die Intensität der Spektren wurde denen der experimentellen Werte angeglichen. Im Bereich über 300 nm liegen typischerweise die  $n \rightarrow \sigma^*$  und  $\pi \rightarrow \sigma^*$  Übergänge, welche für Biphenyle entscheidend sind. Daher lässt sich in diesem Bereich auch eine Aussage, über die vorliegende Konformation an der Biarylbindungsachse treffen.

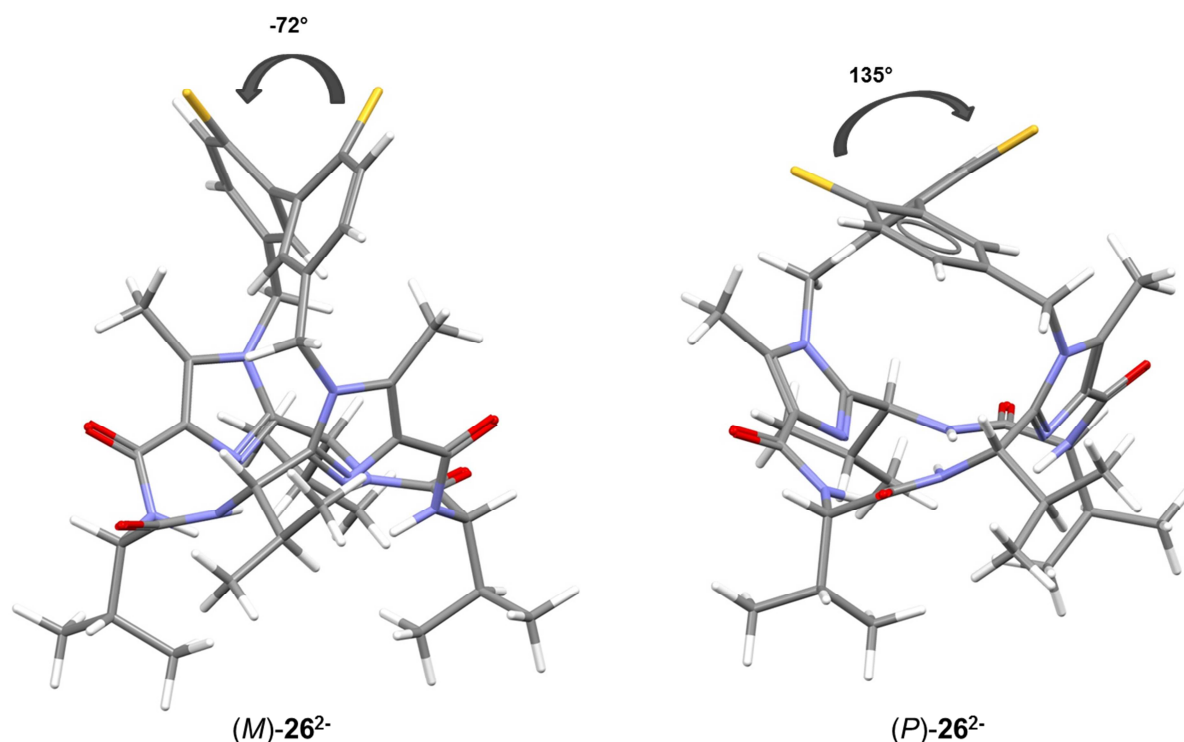


**Abbildung 4.16:** (a) Experimentell bestimmtes CD-Spektrum von **26** in DCM ( $7.5 \cdot 10^{-5}$  M); (b) berechnete CD-Spektren des Disulfids (*M*)-**26** (blau) und (*P*)-**26** (rot) (TD-DFT B3LYP/6-31G\*).

In Abbildung 4.16 sind das experimentell bestimmte und die berechneten Spektren von **26** aufgetragen. Aus diesen ist zu erkennen, dass bei 310 nm ein starker negativer Cotton-Effekt sowohl beim experimentell bestimmten als auch beim berechneten Spektrum des *P*-Isomers auftritt. Das berechnete Spektrum des *M*-Isomers weist in diesem Bereich hingegen einen starken positiven Cotton-Effekt auf. Somit konnte durch den Vergleich der Spektren die vorliegende Konformation als *P* bestätigt werden.

Der Diederwinkel, welcher sich aus den Berechnungen entnehmen lässt, beträgt für das geschlossene Disulfid (*P*)-**26**  $33^\circ$  (Abbildung 4.14). Um die Amplitude der

Bewegung zu bestimmen, die bei der Reduktion zum Dianion erfolgt, wurden die Strukturen und Energien der entsprechenden *M*- und *P*-Isomere von G. Haberhauer berechnet (Abbildung 4.17).



**Abbildung 4.17:** Berechnete Strukturen des Dithiolatanions **26**<sup>2-</sup> (B3LYP/ 6-31G\*).

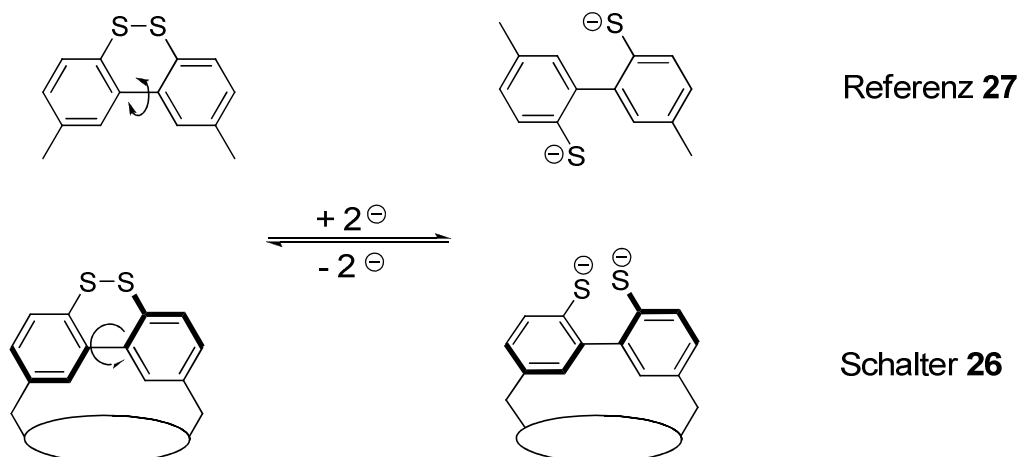
Dabei ergab sich ein Energieunterschied zugunsten des (*P*)-**26**<sup>2-</sup> Isomers von 24.9 kJ/mol. Dies entspricht bei 298 K einer Boltzmann-Verteilung von mehr als 99.99% zugunsten des thermodynamisch günstigeren Isomers (*P*)-**26**<sup>2-</sup> (Gleichung (1)).

Da die *P*-Konformation des Disulfides eindeutig mittels des NOESY-Spektrums und dem Vergleich der CD-Spektren nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass bei der Reduktion dieses Systems zum Dianion ebenfalls die thermodynamisch günstigere *P*-Form eingenommen wird und somit die resultierende Bewegung unidirektional verläuft.

Der aus den Strukturen berechnete Diederwinkel für das *P*-Isomer beträgt 135°. Damit ergibt sich eine Bewegungsamplitude bei erfolgreicher Reduktion von ungefähr 100°. Im Vergleich zum bisher bekannten Redoxschalter (*P*)-**1** erfolgt so eine Steigerung des Winkels um etwa 60°.

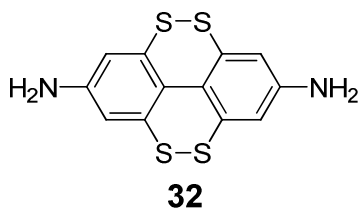
### 4.2.3 Elektrochemische Untersuchungen des Disulfidschalters **26** sowie des Referenzsystems **27**

Die elektrochemischen Untersuchungen des Disulfidschalters (*P*)-**26** sowie der Referenz **27** erfolgt durch Aufnahme der Cyclovoltammogramme. Das Schaltprinzip beider Systeme ist in Schema 4.20 dargestellt.



**Schema 4.20:** Schaltprinzip der Referenz **27** und des Disulfidschalters **26**.

Während bei der Referenz **27** eine bidirektionale Bewegung nach der Reduktion möglich ist, rotiert der Schalter **26** nur in eine Richtung. Ein ähnliches Biaryldisulfidsystem (Abbildung 4.18) wurde unter anderem von Gleiter *et al.* bereits mittels Cyclovoltammetrie untersucht.<sup>[29]</sup>



**Abbildung 4.18:** Disulfidbiarylsystem **32** von Gleiter *et al.*<sup>[29]</sup>

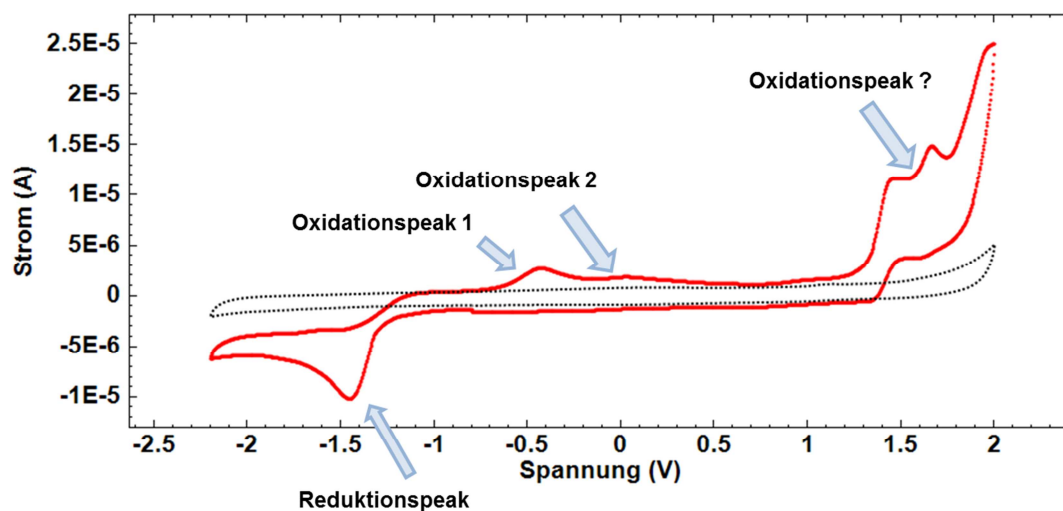
Dieses wies einen Reduktionspeak bei -1.44 V auf, welches der Reduktion der Disulfidbindung zugeordnet wurde. Sulfide neigen zur irreversiblen Adsorption an Gold-Oberflächen und Thiole zusätzlich an Platin-Oberflächen.<sup>[29,30b]</sup> Aus diesem Grund wurde bei der cyclovoltammetrischen Bestimmung eine Glassy-Carbon-Elektrode als Arbeitselektrode eingesetzt. Die verwendeten Elektroden sowie die Messgeschwindigkeit sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die spektroelektrochemischen Untersuchungen stellten sich als schwierig heraus. So wird bei dieser Methode ein Platin-Netz, welches in die Küvette hereinragt, als Arbeitselektrode verwendet und wie bereits oben erwähnt, neigen Thiole zur irreversiblen Adsorption an diese. So gelang es nicht unter spektroelektrochemischen Bedingungen die Kurve der

Cyclovoltammetrie zu reproduzieren oder einen Effekt im UV-Spektrum hervorzurufen. Die Spannung der Referenzelektrode für die Cyclovoltammetrie gegenüber der Normalwasserstoffelektrode beträgt bei 25 °C 157 mV.

**Tabelle 7:** Elektroden, Lösungsmittel und Messgeschwindigkeit für die Cyclovoltammetrie.

Beschreibung	Cyclovoltammetrie	Spektroelektrochemie
<b>Arbeitselektrode</b>	Glassy Carbon-Scheibe	Pt-Netz
<b>Gegenelektrode</b>	Pt-Draht	Pt-Draht
<b>Referenzelektrode</b>	(1) Ag/AgCl, Elektrolyt: 2 M LiCl in EtOH	Ag/AgCl, Elektrolyt: 0.1 M TBAHFP + 0.01 M AgNO <sub>3</sub> in CH <sub>3</sub> CN
<b>Messgeschwindigkeit</b>	- 100 mV/s	- 25 mV/s
<b>Lösungsmittel mit Leitsalz</b>	0.1 M TBAHFP in Acetonitril	0.1 M TBAHFP in Acetonitril

Zunächst erfolgte die Aufnahme des Cyclovoltammogrammes der Referenzverbindung **27**, welches in Abbildung 4.19 dargestellt ist.



**Abbildung 4.19:** Cyclovoltammogramm von **27** ( $7 \cdot 10^{-4}$  M) in 0.1 M TBAHFP in Acetonitril (rot); Lösungsmittelspektrum (schwarz).

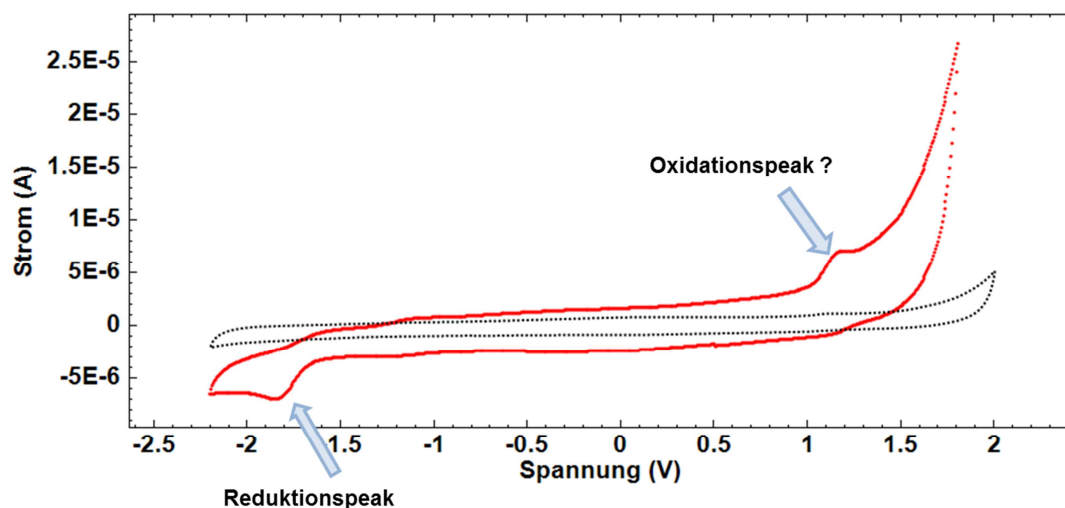
In diesem sind ein ausgeprägter Reduktionspeak bei -1.47 V und zwei schwache Oxidationspeaks bei -0.43 V und -0.03 V zu beobachten. Der Peak bei -1.47 V kann der Zwei-Elektronen-Reduktion zum Disulfid **27**<sup>2-</sup> zugeordnet werden. Dabei fällt auf, dass, obwohl es sich um einen Zwei-Elektronen-Prozess handelt, nur ein Peak auftritt. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Potentiale der einfach und zweifach Reduktion so dicht zusammen liegen, dass sie im Spektrum als ein Peak auftreten.



Ein ähnliches Reduktionsverhalten zeigt auch das zuvor beschriebene System von Gleiter. Die Peaks bei -0.43 V und -0.03 V weisen auf die Zwei-Elektronen-Oxidation zum Disulfid **27** hin. Bei höheren positiven Potentialen treten zwei weitere Oxidationspeaks bei 1.44 V und 1.68 V auf. Auch bei System **32** konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden, welches auf die Bildung eines chinoiden Imins zurückgeführt wurde. Da dieses im Falle des Systems **27** nicht vorliegen kann, könnten die beiden Peaks auf eine Oxidation des Schwefels zunächst zum Kation und anschließend zum Dikation hindeuten. Eine genauere Bestimmung war in dieser Arbeit leider nicht möglich.

Es konnte somit im Reduktionsbereich im Vergleich mit Literaturdaten die erfolgreiche Reduktion zum Dianion **27**<sup>2-</sup> bei einem Potential von -1.47 V und die anschließende Oxidation bei -0.43 V und -0.03 V zur Ausgangsverbindung **27** im Cyclovoltammogramm nachgewiesen werden.

Im Anschluss erfolgte die cyclovoltametrische Bestimmung der Reduktions- und Oxidationspotentiale des Schalters (*P*)-**26**. Das Schaltprinzip ist in Schema 4.20 dargestellt. Die Messbedingungen sind ebenfalls aus Tabelle 7 zu entnehmen. Das erhaltene Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 4.20 dargestellt.



**Abbildung 4.20:** Cyclovoltammogramm von (*P*)-**26** ( $9 \cdot 10^{-4}$  M) in 0.1 M TBAHFP in Acetonitril (rot); Lösungsmittelspektrum (schwarz).

Aus diesem ist ein Reduktionspeak bei -1.82 V zu entnehmen. Dieser liegt bei negativeren Potentialen im Vergleich zur Referenz **27**. Es treten keine eindeutigen Oxidationspeaks, welche auf die Wiederherstellung des Disulfids (*P*)-**26** hindeuten, auf. Allerdings fließen schon bei der Reduktion nur kleine Ströme, was auf eine zu geringe Konzentration hindeutet. Bei der Betrachtung der Referenz fällt auf, dass der bei der Reduktion auftretende Strom im Betrag größer ist, als die einzelnen Ströme

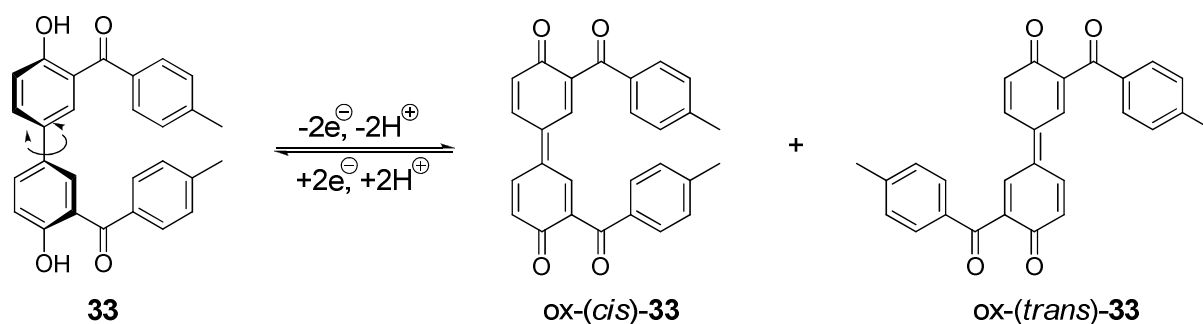
der Oxidation. Dies liegt unter anderem an dem Zusammenfall der zweifachen Elektronenübertragung. Überträgt man dies auf den Schalter **26**, so kann es sein, dass die Oxidation bei dieser Konzentration nicht beobachtet werden kann. Nach nasschemischer Aufarbeitung der Messlösung kann die Ausgangsverbindung **26** wieder zu 95% sauber zurückgewonnen werden. Hier tritt ebenfalls ein Oxidationspeak im positiven Potentialbereich bei 1.17 V auf, welcher nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Auch hier könnte dies auf eine Oxidation des Schwefels zum Kation oder Dikation hindeuten.

Somit konnte die Reduktion des Schalters **26** bei einem Potential von -1.82 V erfolgreich nachgewiesen werden. Die Oxidation zurück zur Ausgangsverbindung **26** konnte im Cyclovoltammogramm nicht eindeutig identifiziert werden, jedoch konnte nach Aufarbeitung der Lösung das System **26** wieder isoliert werden.

#### 4.2.4 Elektrochemische Untersuchungen des Redoxschalters **1** sowie des Referenzsystems **33**

Die Redoxprozesse der beiden Systeme (*P*)-**1** und **33** wurde bereits durch Zugabe von Reduktions- und Oxidationsmittel unter Aufnahme der UV- und bei dem System (*P*)-**1** zusätzlich der CD-Spektren verfolgt und in einer früheren Arbeit beschrieben.<sup>[21]</sup> Hier soll nun ergänzend die elektrochemische Charakterisierung unter Aufnahme der Cyclovoltammogramme sowie über spektroelektrochemische Untersuchungen erfolgen.

In Schema 4.21 ist das Schaltprinzip des Referenzsystems **33** zu sehen. Ausgehend von dem Biphenolderivat **33** erfolgt die Oxidation zur *cis*- oder *trans*-Form des entsprechenden chinoiden Systems ox-**33**, welche eine Rotation um die Biarylbindungsachse beinhaltet.



**Schema 4.21:** Schaltprinzip des Referenzsystems **33**.

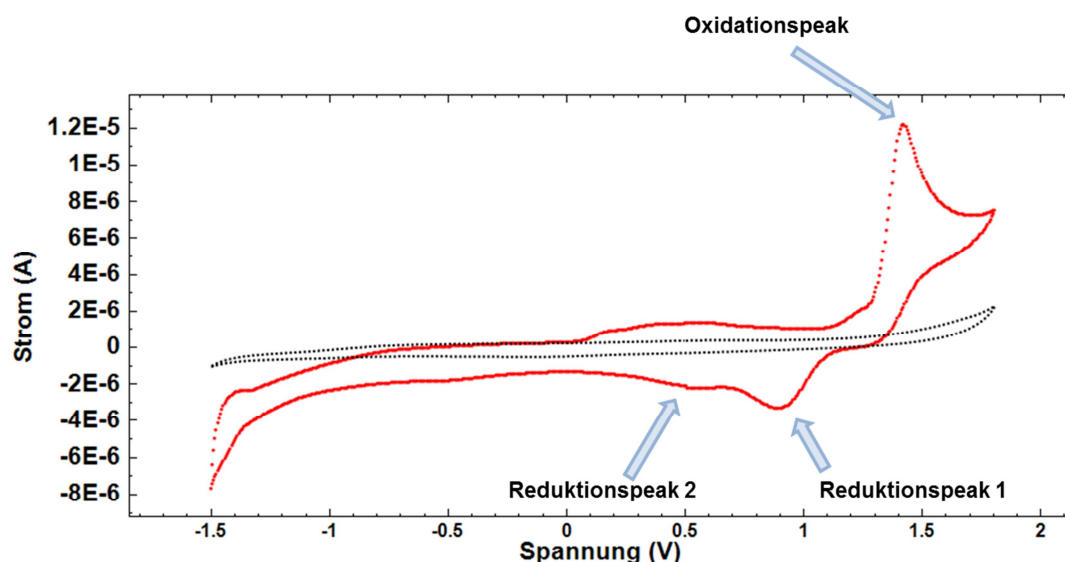
Die nasschemische Oxidation gelang dabei in einer früheren Arbeit mit (Diacetoxy)iodbenzol in Methanol und konnte im UV-Spektrum durch eine bathochrome Verschiebung der Bande bei 360 nm auf 417 nm beobachtet werden. Die Reduktion erfolgte mit einer Natriumsulfit/Natriumhydrogencarbonat-Lösung, wobei die Bande bei 417 nm nicht länger zu beobachten war.

Zunächst erfolgte die Aufnahme des Cyclovoltammogrammes. Da die Löslichkeit in Acetonitril nicht ausreichend gegeben war, wurde die Substanz in einer bestimmten Menge Dichlormethan gelöst. Die Aufnahme des Lösungsmittelspektrums erfolgte dementsprechend ebenfalls durch Zugabe der gleichen Menge an Dichlormethan. Die verwendeten Elektroden sowie die Messgeschwindigkeit sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Spannung der Referenzelektrode für die Cyclovoltammetrie gegenüber der Normalwasserstoffelektrode beträgt bei 25 °C 157 mV.

**Tabelle 8:** Elektroden, Lösungsmittel und Messgeschwindigkeit für die Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie.

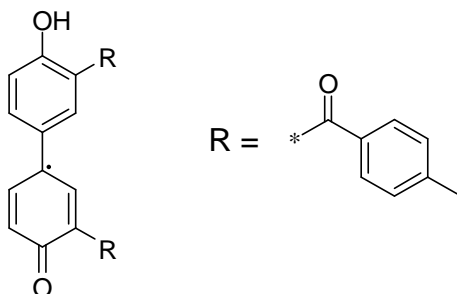
Beschreibung	Cyclovoltammetrie	Spektroelektrochemie
<b>Arbeitselektrode</b>	Pt-Scheibe	Pt-Netz
<b>Gegenelektrode</b>	Kohlestift	Pt-Draht
<b>Referenzelektrode</b>	Ag/AgCl, Elektrolyt: 2 M LiCl in EtOH	Ag-Draht, 0.1 M TBAHFP und 0.01 M AgNO <sub>3</sub> in Acetonitril
<b>Messgeschwindigkeit</b>	+ 100 mV/s	+ 25 mV/s
<b>Lösungsmittel mit Leitsalz</b>	0.1 M TBAHFP in Acetonitril	0.1 M TBAHFP in Acetonitril

Das Cyclovoltammogramm wurde in einem Bereich von 1.8 V bis -1.5 V aufgenommen, wobei nur der Oxidationsbereich von Interesse war (Abbildung 4.21).



**Abbildung 4.21:** Cyclovoltammogramm von **33** ( $9 \cdot 10^{-4}$  M) in 0.1 M TBAHFP in Acetonitril und Dichlormethan (rot), Lösungsmittelspektrum (schwarz).

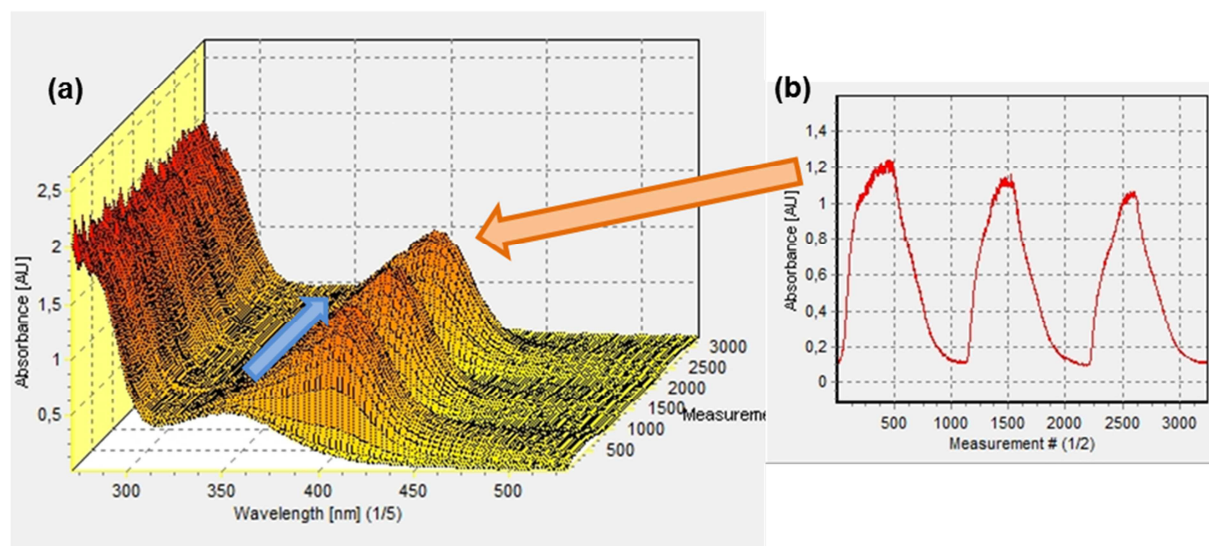
In diesem sind ein ausgeprägter Oxidationspeak bei 1.42 V und zwei schwache Reduktionspeaks bei 0.89 und 0.51 V zu beobachten. Der Peak bei 1.42 V kann der Zwei-Elektronen-Oxidation zum chinoiden System ox-**33** zugeordnet werden. Dabei fällt auf, dass, obwohl es sich um einen Zwei-Elektronen-Prozess handelt, nur ein Peak auftritt. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Potentiale der einfach und zweifach Oxidation so dicht zusammen liegen, dass sie im Spektrum als ein Peak auftreten. Normalerweise bedarf es höherer Potentiale, um ein zweites Elektron aus dem HOMO zu entfernen. Hier treten allerdings zwei Besonderheiten auf: Zum einen wird neben der Abgabe eines Elektrons auch ein Proton aus dem System entfernt, so dass es wahrscheinlich nicht zur Bildung eines Kations sondern zu einem Radikal kommt (Abbildung 4.22) und zum anderen tritt nach dem zweiten Oxidationsschritt die Bildung eines planaren, konjugierten Systems auf.



**Abbildung 4.22:** Vorgeschlagene Zwischenstufe bei der Oxidation und Reduktion von **33**.

Bei der Reduktion hingegen sind einzelne Peaks zu beobachten. Die Rückbildung beider aromatischer Systeme führt somit nicht zu einem Zusammenfall der Reduktionspotentiale.

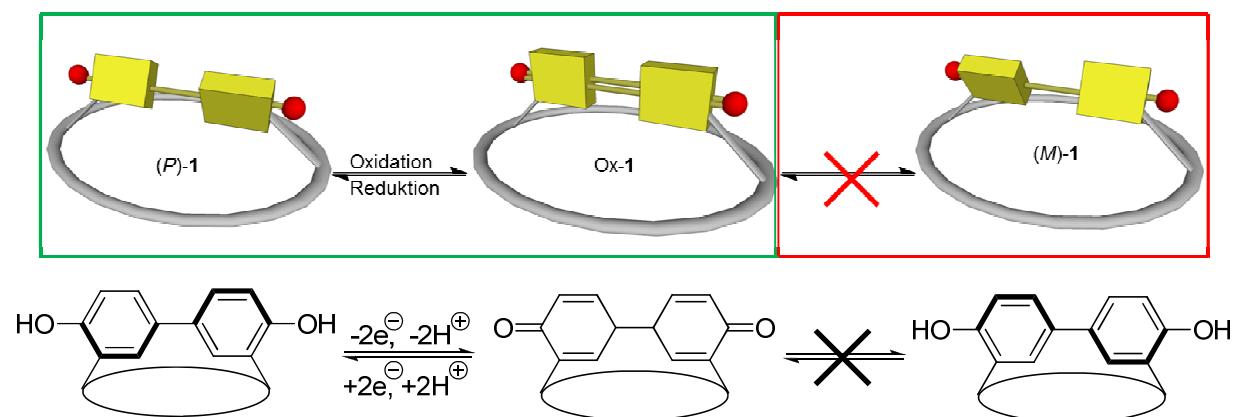
Die Redoxprozesse wurden ebenfalls durch spektroelektrochemische Messungen beobachtet. Die Messbedingungen sind in Tabelle 8 aufgelistet.



**Abbildung 4.23:** (a) 3D-Darstellung der spektroelektrochemischen Messungen von **33** ( $9 \cdot 10^{-4}$  M) in 0.1 M TBAHFP in Acetonitril und Dichlormethan; (b) Absorptionsverlauf der Bande bei 417 nm während der Messung.

Während der Aufnahme des Cyclovoltammogrammes werden parallel UV-Spektren aufgenommen. Dies ermöglicht die Verfolgung des spektroskopischen Verhaltens im Laufe der Messung. In Abbildung 4.23 sind die entsprechenden Spektren von **33** abgebildet. Die Zahl der Messungen (z-Achse) stellt dabei gleichzeitig die Aufnahme des Cyclovoltammogrammes dar. Die Messung wurde im Bereich von -1.5 V bis 1.8 V durchgeführt. Gestartet wurde die Messung bei 0.5 V und zunächst mit einer Geschwindigkeit von 25 mV/s der Oxidationsbereich bis 1.8 V und anschließend mit -25 mV/s der Reduktionsbereich bis -1.5 V gemessen. Dabei ist zu beobachten, dass die Bande bei 360 nm einer bathochromen Verschiebung auf 417 nm während der Oxidation unterliegt (blauer Pfeil in Abbildung 4.23a). Das Maximum der Bande tritt bei einer Spannung von 1.42 V auf, welches auch dem Maximum des Oxidationspeaks im Cyclovoltammogramm entspricht. Die Bande bei 417 nm beginnt bei Umkehrung der Geschwindigkeit sofort an Intensität zu verlieren. Allerdings bildet sie sich erst wieder bei einem Potential von -1.0 V vollständig zurück. In Abbildung 4.23b ist der Absorptionsverlauf der Bande bei 417 nm während der Messung des Cyclovoltammogrammes zu sehen. Bei dieser Auftragung ist gut der steile Anstieg der Kurve bei Erreichen des Oxidationspotentials und der anschließend weniger steil abfallende Kurvenverlauf zu beobachten. Dieser Effekt könnte auf sehr langsame Elektronenprozesse bei der Reduktion hindeuten.

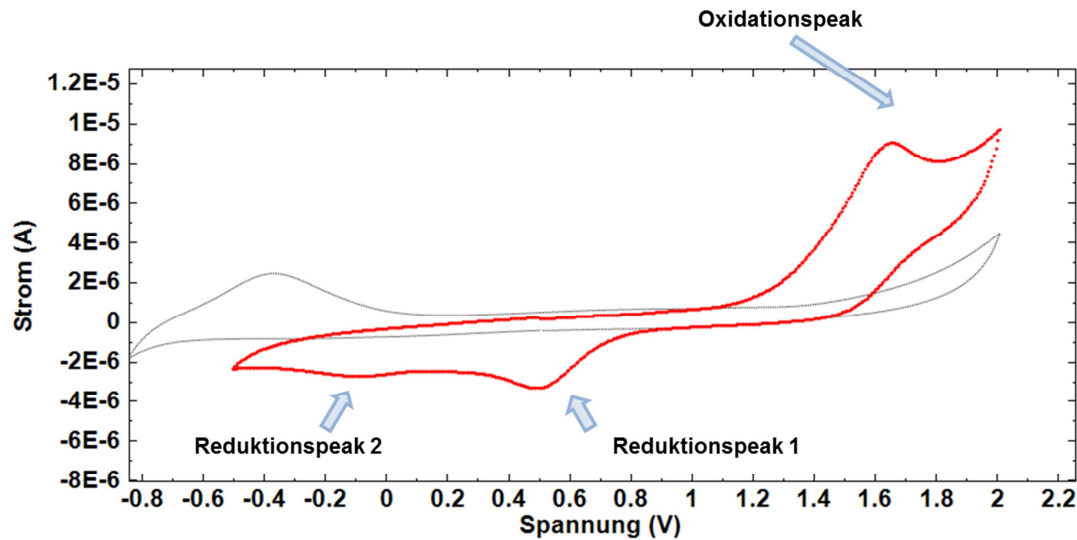
Als nächstes sollte der Redoxschalter (*P*)-1 auf seine elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. In Schema 4.22 ist das Schaltprinzip des unidirektionalen Redoxschalters (*P*)-1 noch einmal dargestellt.



**Schema 4.22:** Schaltprinzip des unidirektionalen Redoxschalters (*P*)-1.

In einer früheren Arbeit gelang die nasschemische Oxidation mittels (Diacetoxy)iodbenzol in Methanol. Dabei konnte eine bathochrome Verschiebung der Bande bei 360 nm auf 414 nm beobachtet werden. Die anschließende Reduktion erfolgt mit einer Natriumsulfit/Natriumhydrogencarbonat-Lösung, wobei anzumerken ist, dass diese nicht vollständig ablief.

Die Messungen des Redoxschalters (*P*)-1 erfolgen analog zu denen des Referenzsystems **33**. Jedoch musste der Lösung kein Dichlormethan zugesetzt werden. Der Messbereich wurde zwischen -0.5 V und 2.0 V festgelegt, da im weiter negativen Bereich das Lösungsmittel selber Effekte zeigte. In Abbildung 4.24 ist das Cyclovoltammogramm dargestellt.

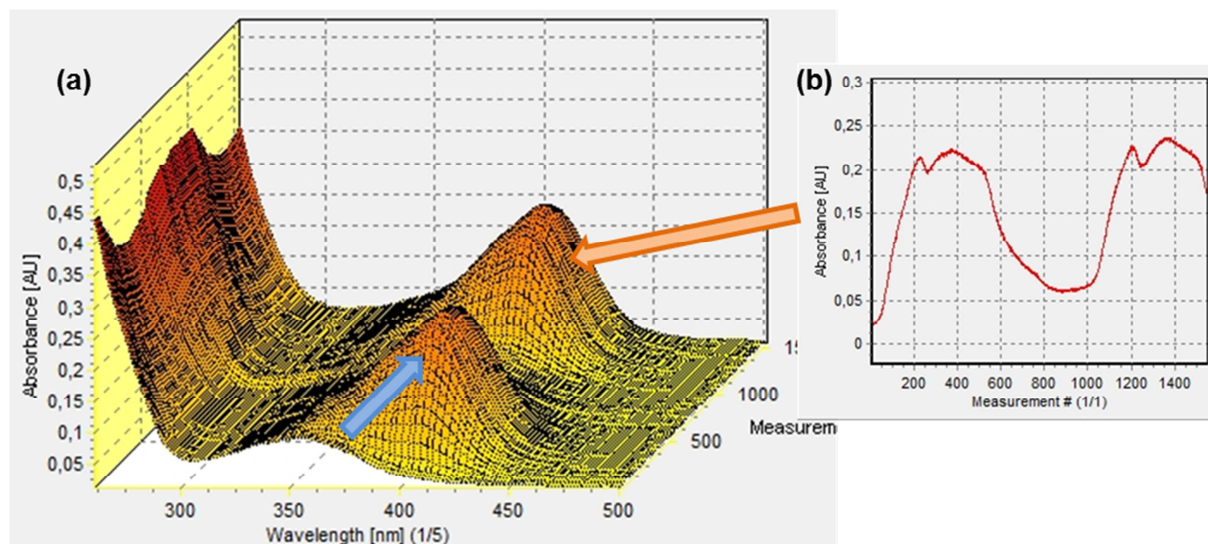


**Abbildung 4.24:** Cyclovoltammogramm von (P)-1 ( $3 \cdot 10^{-3}$  M) in 0.1 M TBAHFP in Acetonitril (rot), Lösungsmittelspektrum (grau).

Im Cyclovoltammogramm sind ein starker Oxidationspeak bei 1.61 V und zwei schwächere Reduktionspeaks bei 0.52 V und -0.11 V zu erkennen. Der Oxidationspeak kann dabei der Bildung des Chinonsystems ox-1 und die entsprechenden Reduktionspeaks der Rückreaktion zugeordnet werden. Der Verlauf des aufgenommenen Spektrums entspricht somit dem des Referenzsystems **33**. Das Oxidationspotential ist jedoch weiter in den positiven und die Reduktionspotentiale sind weiter in den negativen Bereich verschoben.

Die spektroelektrochemische Messung bietet hier eine gute Möglichkeit die Redoxprozesse zu beobachten. Im Unterschied zum Referenzsystem wurde hier eine Geschwindigkeit von 10 mV/s gewählt.





**Abbildung 4.25:** (a) 3D-Darstellung der spektroelektrochemischen Messungen von (P)-1 ( $8 \cdot 10^{-5}$  M) in 0.1 M TBAHFP in Acetonitril; (b) Absorptionsverlauf der Bande bei 417 nm während der Messung.

Dabei ist zu beobachten, dass die Bande bei 360 nm einer bathochromen Verschiebung auf 414 nm während der Oxidation unterliegt (blauer Pfeil in Abbildung 4.25a). Das Maximum der Bande tritt bei einer Spannung von 1.65 V auf. In diesem Bereich ist auch der Oxidationspeak im Cyclovoltammogramm zu erkennen. Die Bande bei 414 nm beginnt bei Umkehrung der Geschwindigkeit wieder an Intensität zu verlieren. Allerdings bildet sie sich nicht vollständig wieder zurück, was besonders gut in Abbildung 4.25b bei etwa Messung 900 zu beobachten ist. Dieses Verhalten deckt sich mit den zuvor gemachten Beobachtungen bei der nasschemischen Untersuchung des Redoxverhaltens von (P)-1. In Abbildung 4.25b ist der Absorptionsverlauf der Bande bei 414 nm während der Messung des Cyclovoltammogrammes zu sehen. Bei dieser Auftragung ist gut der Anstieg der Kurve bei Erreichen des Oxidationspotentials und der anschließend weniger steil und nicht vollständig abfallende Kurvenverlauf zu beobachten. Dieser Effekt könnte wie bei dem Referenzsystem **33** auf sehr langsame Elektronenprozesse bei der Reduktion hindeuten.

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen und die Aufnahme der Cyclovoltammogramme der Systeme **33** und (P)-1 konnten somit erfolgreich durchgeführt und die Schaltung beobachtet werden.

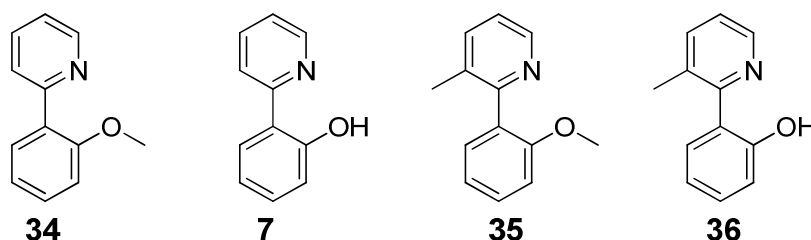


### 4.3 Säure/Base-Schalter

In dieser Arbeit sollten zwei verschiedene Hydroxyphenylpyridine synthetisiert werden. Als Basis diente zum einen das schon bekannte Dipyridinethylensystem **8**, welches zur Hydroxyphenylverbindung **9** umgesetzt werden sollte und zum anderen sollte das neue System **10** synthetisiert und deren Schaltbarkeit untersucht werden. Zunächst sollte die Schaltbarkeit jedoch an Testsystemen überprüft werden.

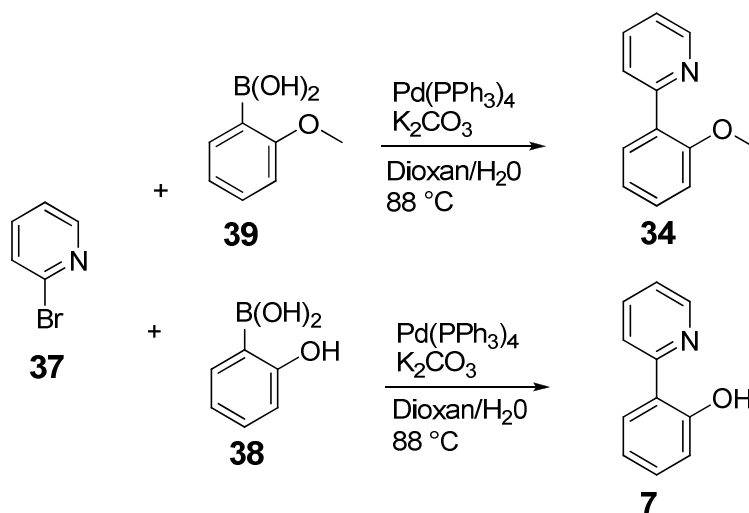
#### 4.3.1 Darstellung der Testsysteme **7** und **34** bis **36**

Um einen Vergleich mit anderen Systemen zu erhalten, wurden trivialere Testsysteme hergestellt. Diese bestehen nur aus der Brückeneinheit ohne Anbringung an ein Fixierelement. In Abbildung 4.26 sind die Testsysteme dargestellt. Neben dem anfangs vorgesehenen 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridins (**7**) wurden ferner das in Position drei am Pyridin substituierten Derivat **36**, sowie die entsprechenden methoxygeschützten Analoga **34** und **35** hergestellt.



**Abbildung 4.26:** Phenylpyridintestsysteme **7** und **34** bis **36**.

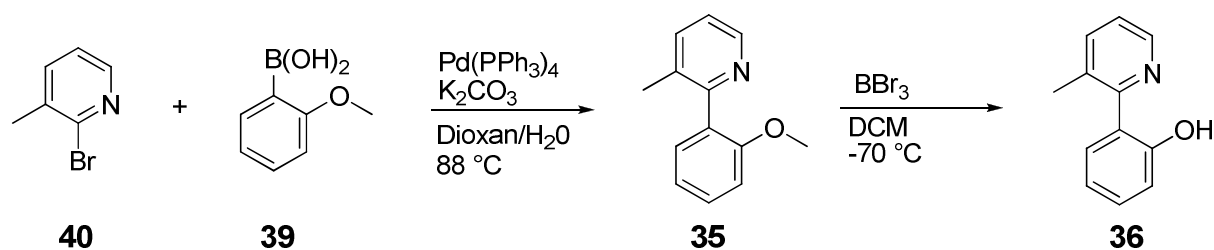
Die Systeme **7**, **34** und **35** wurden mit Hilfe einer Suzuki-Kupplung hergestellt. Unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in einem Dioxan/Wasser-Gemisch wurde das entsprechende Pyridinhalogenid **37** bzw. **40** mit der methoxygeschützten Boronsäure **39** oder der ungeschützten Boronsäure **38** umgesetzt (Schema 4.23 und Schema 4.24). Als Base diente in allen drei Fällen gesättigte Kaliumcarbonatlösung.



**Schema 4.23:** Synthese der Testsysteme **7** und **34**.

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte massenspektrometrisch sowie mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

Die Verbindung **36** wurde durch anschließende säurekatalysierte Hydrolyse mittels Bortribromid aus **35** hergestellt (Schema 4.24).

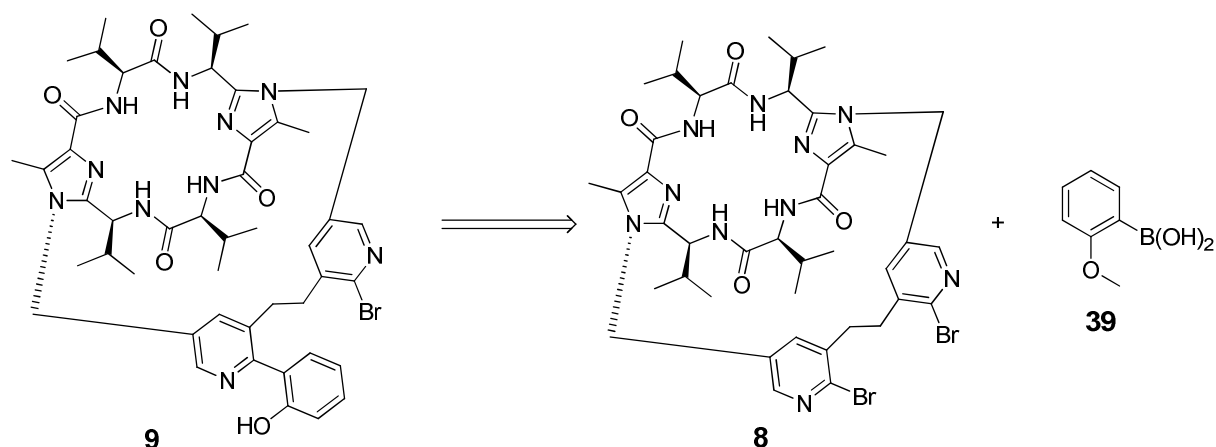


**Schema 4.24:** Synthese der Testsysteme **35** und **36**.

Auch diese beiden Referenzsysteme konnten mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Synthese aller Referenzsysteme war somit erfolgreich.

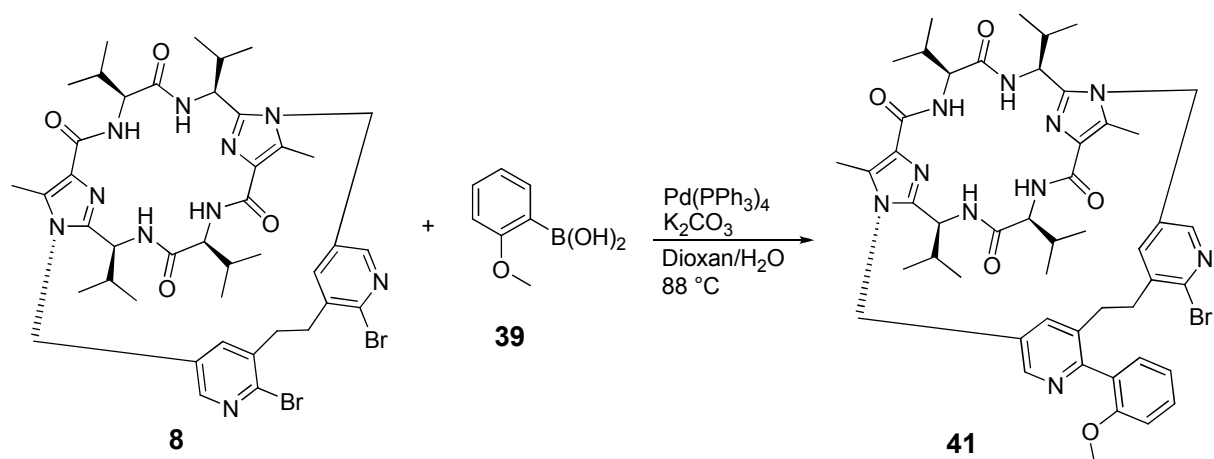
#### 4.3.2 Darstellung des Hydroxyphenylpyridinsystems **9**

Die retrosynthetische Darstellung (Schema 4.25) des Hydroxyphenylpyridinsystems **9** erfolgt durch Spaltung an der Pyridin-Phenyl-Bindung in den Baustein **8** und 2-Methoxyphenylboronsäure (**39**). Die Synthese des Bausteins **8** ist bekannt und es wird in dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen.<sup>[7,31]</sup>



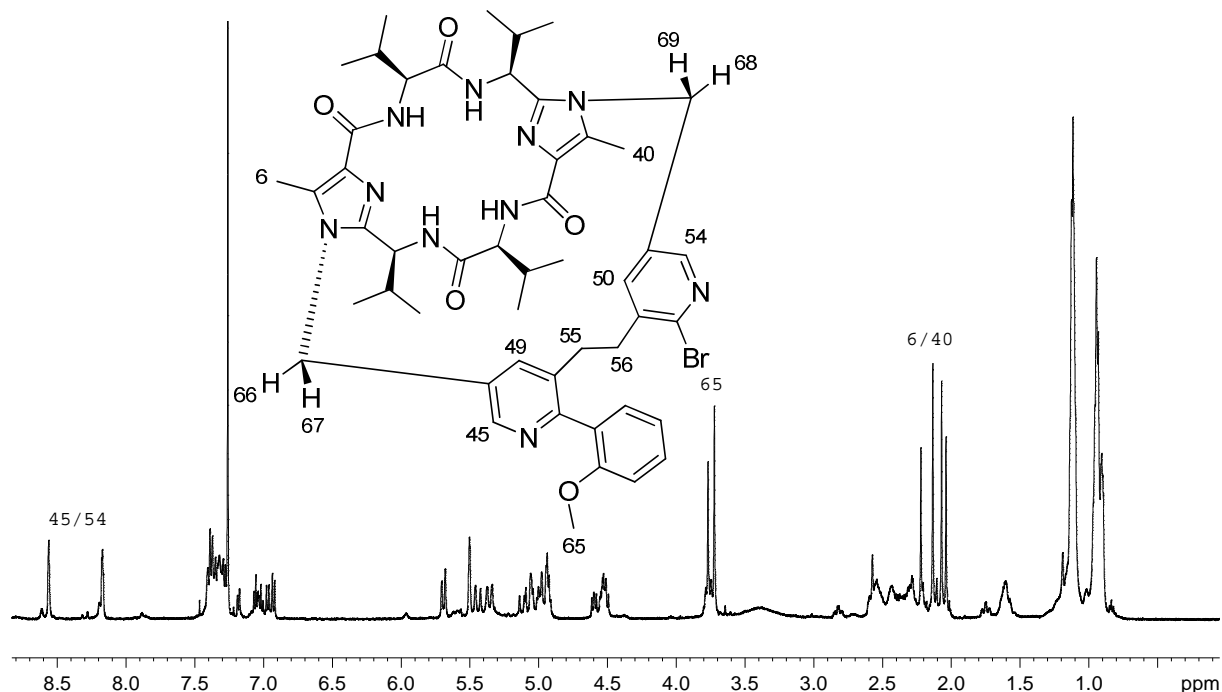
**Schema 4.25:** Retrosynthese des Methoxyphenylpyridinsystems **9**.

Die Darstellung der methoxygeschützten Zielverbindung **41** gelingt, wie in Schema 4.26 gezeigt, über eine Suzuki-Kupplung. Hierzu wurden der bekannte Baustein **8** und die Boronsäure **39** in Dioxan gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt. Als Katalysator diente Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (Schema 4.26).



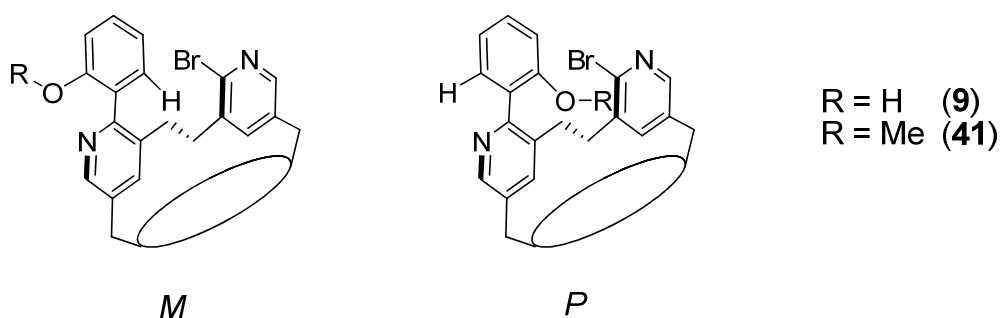
**Schema 4.26:** Synthese der methoxygeschützten Zielverbindung **41**.

Die Zuweisung der Signale im  $^1\text{H-NMR}$  ist allerdings in diesem Fall nicht mehr so einfach (Abbildung 4.27), wie es bei den vorangegangenen Systemen der Fall war. Hier treten zwei Effekte auf: Zum einen ist das System nicht länger  $\text{C}_2$ -symmetrisch, da auf einer Seite das Brom durch einen Methoxyphenylsubstituenten ersetzt wurde; zum anderen treten zwei verschiedene Orientierungen des neuen Substituenten, welche in Abbildung 4.28 dargestellt sind, auf.



**Abbildung 4.27:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **41** bei 223 K (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die Methoxygruppe des Phenylringes kann sich entweder auf der gleichen Seite (*P*-Konformation) wie die Ethylenbrücke zwischen den Pyridinen oder auf der von ihr abgewandten Seite befinden (*M*-Konformation). Dies hat zur Folge, dass ein doppelter Signalsatz auftreten kann und so die Peaks teilweise nicht eindeutig zugeordnet werden können. Nicht an allen Protonen kann man dies beobachten, da sie nicht gleich stark beeinflusst werden, bzw. dies nur zu einer Verbreiterung der Signale führt. Besonders gut ist dieser Effekt allerdings an den Protonen 6 und 40 zwischen 2.06 ppm und 2.21 ppm sowie 65 zwischen 3.72 ppm und 3.76 ppm zu beobachten.

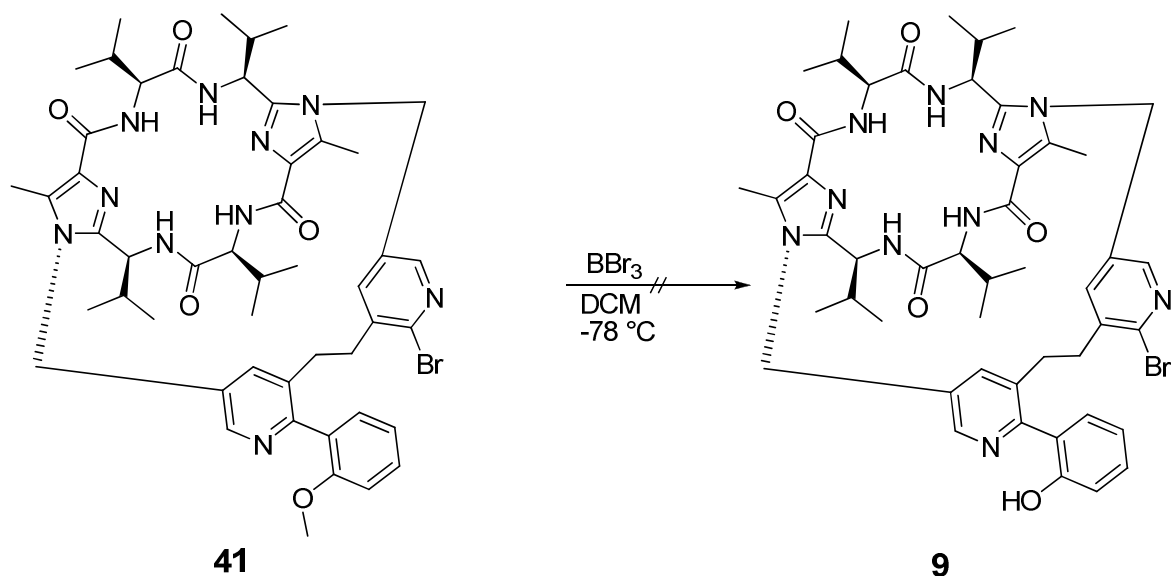


**Abbildung 4.28:** Mögliche Orientierungen des Phenylsubstituenten.

Die erfolgreiche Anbringung lässt sich mittels der Protonensignale der Methoxygruppe (3.76-3.72 ppm) und der neuen phenylischen Protonen belegen, da die Integrale im richtigen Verhältnis zum System **8** auftreten. Die Asymmetrie des neuen Systems ist beispielsweise eindeutig an den Protonen 45 und 54 zu

beobachten. Wäre die Symmetrie erhalten geblieben dürfte nur ein Signal für diese auftreten, allerdings sind im Spektrum zwei bei 8.54 und 8.14 ppm und einem Verhältnis von 1:1 zu erkennen. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab Signale bei 951.41 für  $[M + H]^+$  und 973.39 für  $[M + Na]^+$ , welche denen des Produktes entsprechen.

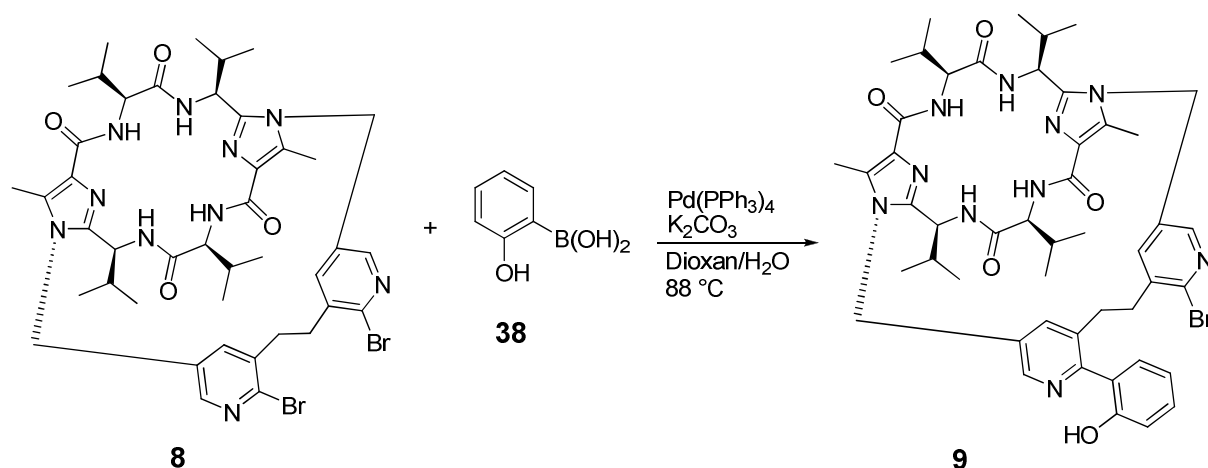
Um die gewünschte Zielverbindung **9** zu erhalten, musste im nächsten Schritt die Methoxygruppe entfernt werden. Hierzu wurde das geschützte System **41** in Dichlormethan gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und anschließend mit Bortribromid-Lösung (1 M in Dichlormethan) versetzt (Schema 4.27).



**Schema 4.27:** Säurekatalysierte Entschützung zum Hydroxyphenylpyridinsystem **9**.

Nach Aufarbeitung der Reaktion konnte das Produkt jedoch nicht isoliert werden. Ähnliche Probleme bei der Entschützung der Methoxygruppe traten bei verwandten Systemen ebenfalls auf, so dass als Alternative die zuvor erfolgte Suzuki-Kupplung mit 2-Hydroxyphenylboronsäure durchgeführt wurde.

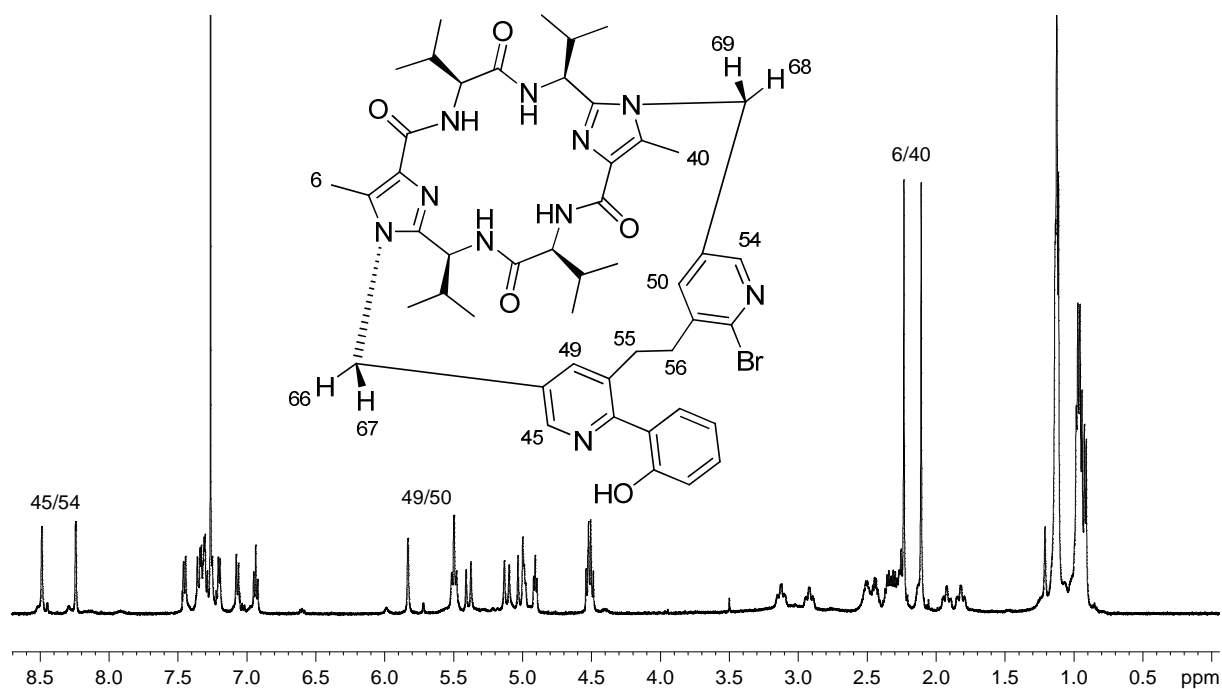
Um auf diesem Wege die gewünschte Zielverbindung **9** zu erhalten wurden der Baustein **8** sowie die 2-Hydroxyphenylboronsäure (**38**) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in Dioxan gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt.



**Schema 4.28:** Suzuki-Kupplung zur Verbindung **9**.

Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Nach wässriger und säulenchromatographischer Aufarbeitung erfolgte eine Trennung mittels HPLC. Wie bei der methoxygeschützten Variante, trat auch hier ein kein halber Signalsatz im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 4.29) auf. Anders als bei System **41** konnte jedoch kein doppelter Signalsatz beobachtet werden. Auch für die Protonen 6 und 40 treten nur zwei Signale bei 2.24 und 2.12 ppm auf. In Kapitel 4.3.5 wird näher hierauf eingegangen.

Die erfolgreiche Anbringung lässt sich eindeutig anhand der phenylischen Signale zwischen 7.45 ppm und 6.91 ppm belegen. Auch die auftretende Asymmetrie ist ein starkes Indiz für die Herstellung des gewünschten Systems. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab Signale bei 937.39 für  $[\text{M} + \text{H}]^+$  und 959.37 für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , welche denen des Produktes entsprechen. Die gewünschte Zielverbindung konnte somit erfolgreich synthetisiert werden.



**Abbildung 4.29:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom **9** bei 223 K (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

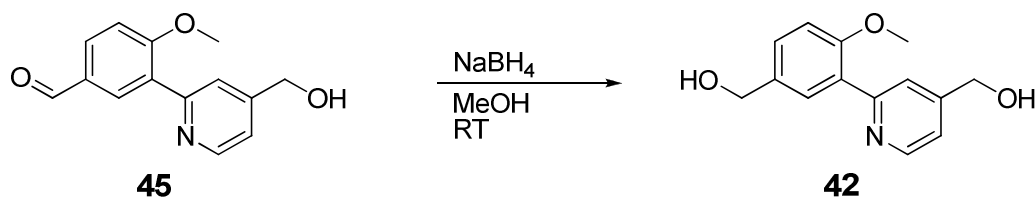
### 4.3.3 Darstellung des Hydroxyphenylpyridinsystems **10**

Die retrosynthetische Darstellung (Schema 4.29) des Hydroxyphenylpyridinsystems **10** erfolgt zunächst durch Spaltung an den Methylengruppen. Dadurch werden die (*L*)-Valin-Klammer **11** und der Phenylpyridinbaustein **42** erhalten. Die Retrosynthese der (*L*)-Valin-Klammer wurde bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Der Phenylpyridinbaustein **42** kann durch Spaltung an der Biarylbindungsachse in 2-Brom-(4-hydroxymethyl)pyridin (**43**) und 2-Methoxy-5-formylphenylboronsäure (**44**) zerlegt werden.





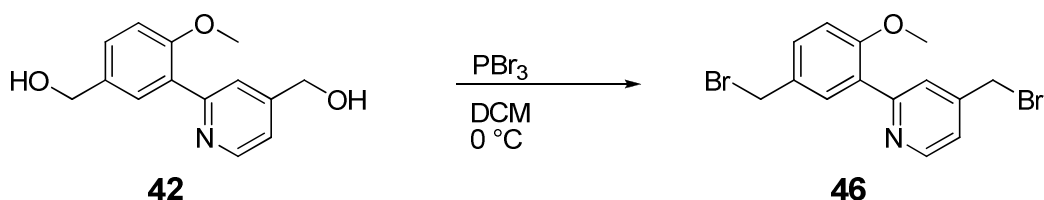
4.31). Nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Extraktion mit Chloroform konnte das gewünschte Produkt **42** erfolgreich isoliert werden.



**Schema 4.31:** Synthese zu dem Diol **42**.

Die Substanz konnte per Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das charakteristische Signal der Aldehydgruppe bei 9.85 ppm war nicht länger vorhanden und dafür das Signal der neu entstandenen Methylengruppe bei 4.49 ppm zu beobachten.

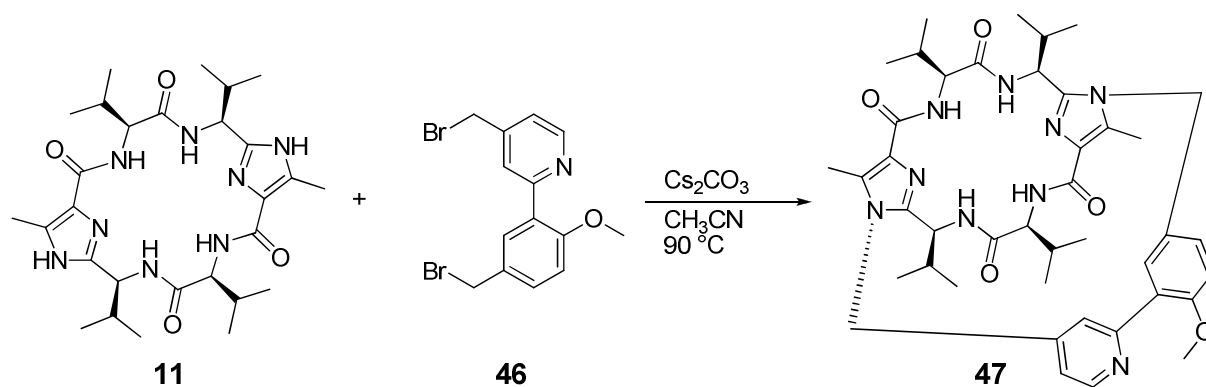
Anschließend folgte durch eine nukleophile Substitution mit Phosphortribromid in Dichlormethan ein OH-Br-Austausch (Schema 4.32).



**Schema 4.32:** OH-Br-Austausch zu dem Dibromid **46**.

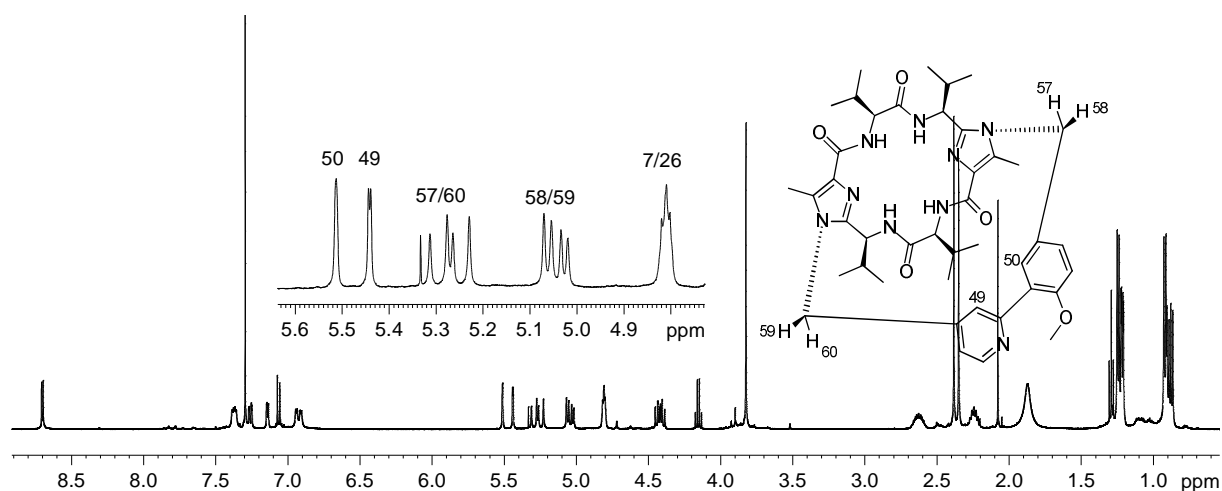
Neben der Verschiebung der Methylenprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum traten noch größere Veränderungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf, welche eindeutig der erfolgreichen Synthese von **46** zugeordnet werden konnten. Während die sekundären Kohlenstoffatome der Methylengruppen der Ausgangsverbindung einer Tieffeldverschiebung auf 63.97 ppm und 62.75 ppm unterlagen, so konnten nach der Reaktion nur Signale für sekundäre Kohlestoffatome bei 32.21 ppm und 28.67 ppm nachgewiesen werden. Diese konnten den entsprechenden benzyllischen Bromiden der Verbindung **46** zugeordnet werden.

Als nächstes erfolgte die Anbringung des Dibromids **46** an die (*L*)-Valin-Klammer **11**. Dies geschah analog zum Dimethoxysystem **3** (siehe 4.1.1) in einer basenkatalysierten nukleophilen Substitution (Schema 4.33).



**Schema 4.33:** Synthese des Methoxyphenylpyridinsystems **47**.

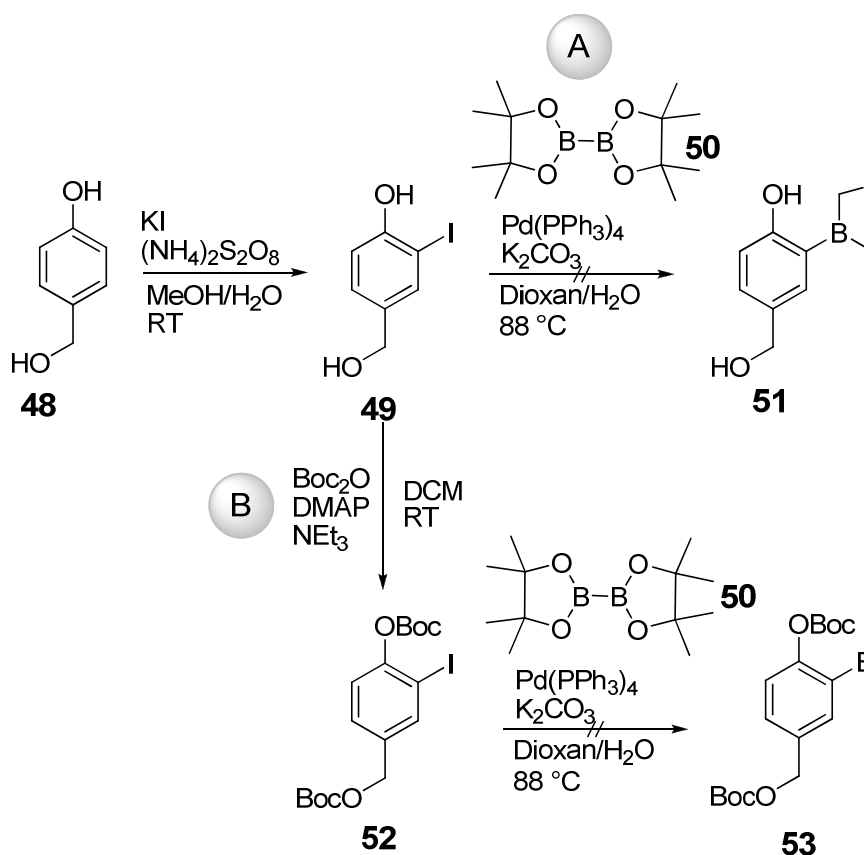
Die Reaktionskontrolle erfolgte via Dünnschichtchromatographie und bereits nach zwei Stunden war die Klammer **11** nicht länger im Chromatogramm zu erkennen. Nach wässriger und säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte die gewünschte Verbindung **47** erfolgreich isoliert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab Signale bei 766.44 für  $[\text{M} + \text{H}]^+$  und 788.43 für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , welche denen des Produktes entsprechen. Die  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Untersuchung bewies ebenfalls die erfolgreiche Anbringung des Dibromids **46** an die Klammer **11** und zeigte die charakteristischen Signale auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.30 dargestellt.



**Abbildung 4.30:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **47** bei 223 K (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Die Protonen 49 und 50 der Methoxyphenylpyridineinheit zeigen in Richtung Kavität der (*L*)-Valin-Klammer und unterliegen somit einer Hochfeldverschiebung auf 5.48 bzw. 5.41 ppm. Ferner spalten die nun diastereotopen Protonen 59/60 und 57/58 in Dubletts auf. Auch liegen die Signale der Klammer **11** und des Brückenelements im richtigen Verhältnis zueinander vor (siehe 5.4.6).

Die säurekatalysierte Entschützung der Methoxygruppe mittels Bortribromid gelang genau wie bei dem System **41** nicht, so dass eine Alternative ausgearbeitet wurde. Die erste Variante sah eine Umschützung der Ausgangsverbindung zum Boc-geschützten Derivat vor. Zu diesem Zweck musste die 2-Methoxy-5-formylphenylboronsäure (**44**) ebenfalls entschützt werden, was allerdings nicht gelang. Als nächstes wurde die Entschützung auf der Stufe des Bausteins **42** geprüft, was ebenfalls nicht zum Erfolg führte. Aus diesem Grunde wurde versucht eine andere Ausgangsverbindung herzustellen. Die Synthesen sind in Schema 4.34 abgebildet.



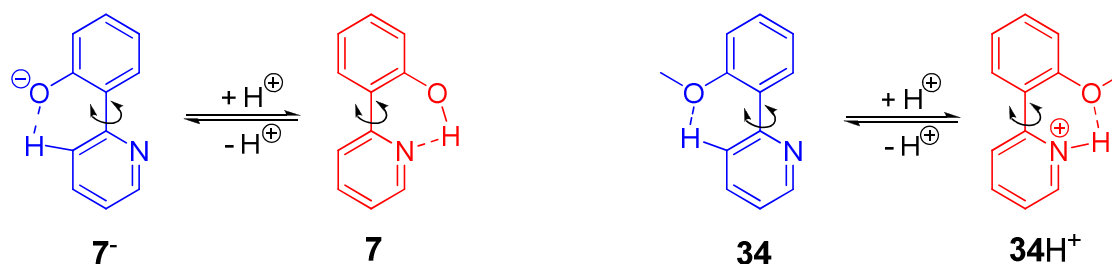
**Schema 4.34:** Syntheseschema zur Herstellung von **51** und **53**.

Die Iodierung des 4-Hydroxybenzylalkohols (**48**) wurde auf zwei verschiedenen Wegen ausprobiert: Die säurekatalysierte Iodierung mit *N*-Iodsuccinimid und *p*-Toluolsulfonsäure in Acetonitril und die oxidative Halogenierung mit Ammoniumpersulfat und Kaliumiodid in einem Methanol/Wasser-Gemisch, wobei nur letztere zum Erfolg führte. Ausgehend von der iodierten Verbindung **49** konnten nun die Varianten A und B eingeschlagen werden. Weg A beinhaltet die ungeschützten Hydroxyfunktionen, während Weg B das Boc-geschützte System verwendet. Beide Synthesevarianten scheiterten allerdings an der Suzuki-Kupplung.

Die Herstellung des Hydroxyarylpyridinsystems **10** wurde an dieser Stelle eingestellt und die Untersuchungen an der methoxygeschützten Variante durchgeführt. Aus diesem Grund wurden zuvor die Testsysteme **34** und **35** eingeführt und das entsprechende Analogon des Phenylpyridinsystems **9** untersucht.

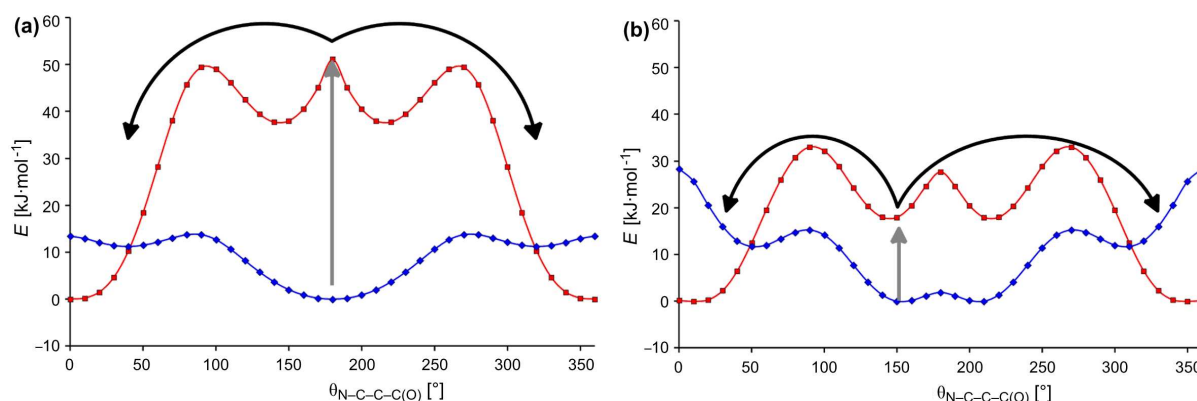
#### 4.3.4 Schaltung der Säure/Base-abhängigen Referenzsysteme

Die Untersuchungen zur Schaltbarkeit wurden zunächst an den Referenzsystemen **7** und **34** durchgeführt. Da es nicht gelang das Hydroxypyridinsystem **10** zu synthetisieren, wurden auch die entsprechenden Methoxyderivate auf ihre Schaltbarkeit untersucht. Das Prinzip dieser Systeme ist in Schema 4.35 dargestellt. Zunächst wurden die Energieprofile (Abbildung 4.31) der entsprechenden Systeme von G. Haberhauer unter Verwendung des B3LYP Dichtefunktionals und des 6-31G<sup>+</sup> Basissatzes berechnet.



**Schema 4.35:** Schaltprinzip der Systeme **7** und **34**.

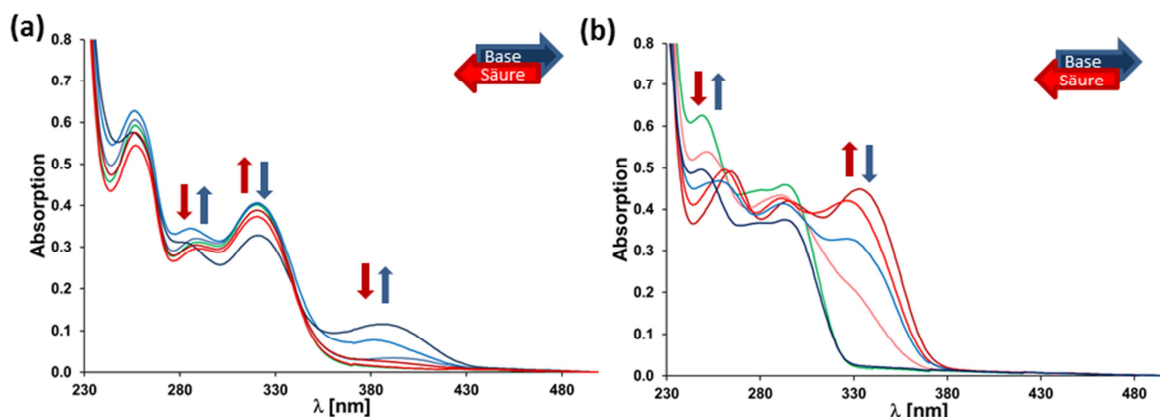
Aus diesen ist zu entnehmen, dass das energetische Minimum für das Anion **7**<sup>-</sup> (Abbildung 4.31a) bei einem Diederwinkel  $\theta_{\text{N-C-C(O)}}$  von 180° liegt. Diese Konformation wird über eine Wasserstoffbrücke stabilisiert, die sich zwischen dem *ortho* zur Verbindungsachse stehenden Proton des Pyridins und dem Sauerstoff ausbildet. Bei einem Winkel von 0° würden ferner repulsive Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs auftreten. Durch Protonierung (grauer Pfeil in Abbildung 4.31a) des Anions berechnet sich das Minimum neu auf einen Diederwinkel von 0°. Dieses wird über die Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxygruppe und dem Stickstoff des Pyridins stabilisiert (Schema 4.35).



**Abbildung 4.31:** (a) Berechnetes Energieprofil der Phenylpyridinderivate **7** (rot) und **7<sup>-</sup>** (blau) in Abhängigkeit vom Diederwinkel (B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>); (b) berechnetes Energieprofil der Methoxyphenylpyridinderivate **34H** (rot) und **34** (blau) in Abhängigkeit vom Diederwinkel (B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>).

Ein ähnliches Verhalten zeigt System **34** bei der Protonierung. Der stabile Ausgangszustand weist ebenfalls ein Minimum um 180° auf. Dieses bedingt sich durch die zunehmenden repulsiven Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs und des Stickstoffs bei Annäherung. Durch Protonierung (grauer Pfeil in Abbildung 4.31b) des Pyridins ändern sich die relativen Energien. Das neue Minimum liegt nun bei einem Diederwinkel von 0°. Dieses ist wiederum auf die Bildung einer Wasserstoffbrücke zurückzuführen (Schema 4.35). Es fällt jedoch auf, dass auf diesem Wege keine unidirektionale Bewegung möglich ist. Beide Systeme können nach Protonierung entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn rotieren, um das neue Minimum zu erreichen. Es wurden trotz dessen UV-spektroskopische Untersuchungen vorgenommen, um die Schaltbarkeit zu überprüfen.

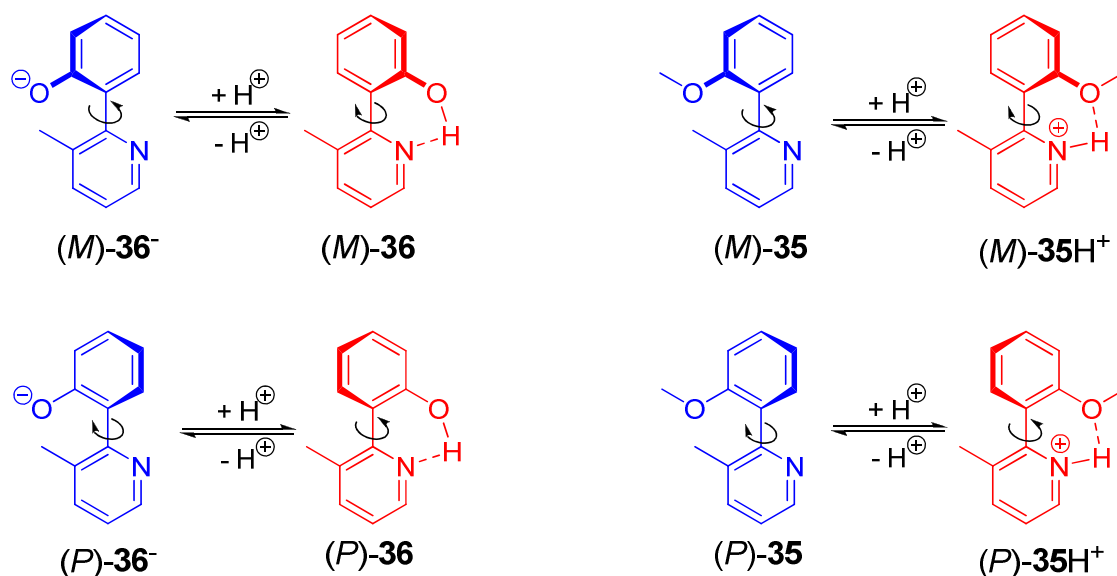
Die Stimulation von **7<sup>-</sup>** und **34** erfolgt durch Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA, Säure) und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, Base). Das 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**7**) weist zu Beginn einen Diederwinkel  $\theta_{\text{N-C-C(O)}}$  von 0° auf.<sup>[35]</sup> Um einen Schaltprozess zu erreichen, werden zunächst verschiedene Konzentrationen TBAF und zur Rückschaltung TFA zugegeben. Durch die Zugabe von Fluorid-Ionen als Base wird die Hydroxyfunktion deprotoniert und liegt nun als Anion vor. Dies führt zu einer repulsiven Wechselwirkung und in Folge dessen zu einer Rotation um die Bindungsachse. Im UV-Spektrum (Abbildung 4.32a) ist die Bildung des Anions unter anderem durch Zunahme der Bande um 390 nm zu beobachten. Ferner nimmt die Intensität der Bande bei 321 nm ab, während die bei 291 nm zunimmt. Durch anschließende Protonierung mit TFA kehrt das System in seinen Ausgangszustand zurück und die Banden liegen wieder wie zu Beginn vor.



**Abbildung 4.32:** (a) UV-Spektren von 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**7**) ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M) in DCM. Grün: Ausgangsspektrum, hellblau: 5 eq TBAF, blau: 10 eq TBAF, dunkelblau 50 eq TBAF, rot: 50 eq TBAF und 10 eq TFA, dunkelrot: 50 eq TBAF und 50 eq TFA; (b) UV-Spektren von 2-(2-Methoxyphenyl)pyridin (**34**) ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M) in DCM. Grün: Ausgangsspektrum, hellrot: 1 eq TFA, rot: 5 eq TFA, dunkelrot: 20 eq TFA, blau: 20 eq TFA und 5 eq TBAF, dunkelblau: 20 eq TFA und 20 eq TBAF.

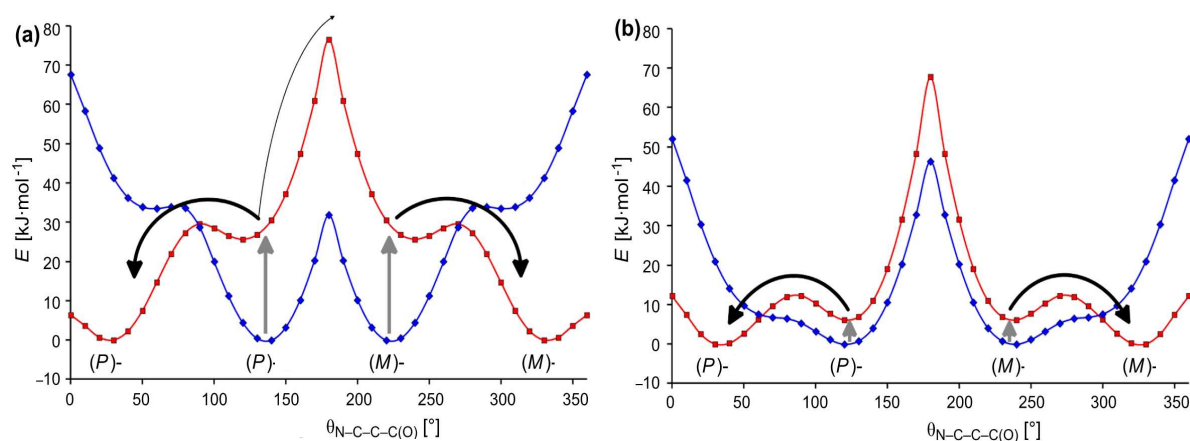
Das 2-(2-Methoxyphenyl)pyridin sollte ein ähnliches Verhalten zeigen. Hier liegt der Ausgangszustand mit einem Diederwinkel  $\theta_{\text{N-C-C(O)}}$  von etwa  $180^\circ$  vor. Die Stimulation erfolgt zunächst mit TFA und die anschließende Rückschaltung mit TBAF. Durch Protonierung des Stickstoffs wird die abstoßende Wechselwirkung aufgehoben und die relativen Energien der Konformere durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke umgekehrt. Dies ist durch die neu entstehende Bande bei 330 nm, welche auf einen bathochromen Shift der Bande bei 290 nm zurückzuführen ist, zu beobachten. Weiter verringert sich die Intensität der Bande bei 250 nm (Abbildung 4.32b). Auch dieses System kann reversibel in seinen Ausgangszustand zurückversetzt werden, allerdings in diesem Fall durch Zugabe einer Base.

Bis hierhin ist gezeigt worden, dass 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**7**) und auch die entsprechende Methoxyverbindung **34** als Schaltelement eingesetzt werden könnten, sie unsubstituiert jedoch keine unidirektionale Bewegung vollziehen können. Aus diesem Grund wurden zwei Systeme mit einer Methylgruppe in Position drei (Schema 4.36) am Stickstoff synthetisiert und den gleichen Untersuchungen unterzogen, wie am zuvor beschriebenen Beispiel. Dies sollte zu einer Anhebung der Rotationsbarriere führen und so den Zugang zu unterschiedlichen Konformeren erlauben. Um die Energieprofile zu erhalten, wurden von G. Haberhauer Rechnungen unter Verwendung von B3LYP als Dichtefunktional und des 6-31G<sup>\*</sup> Basissatzes durchgeführt.



**Schema 4.36:** Methylderivate **35** und **36** der Verbindungen **7** und **34**.

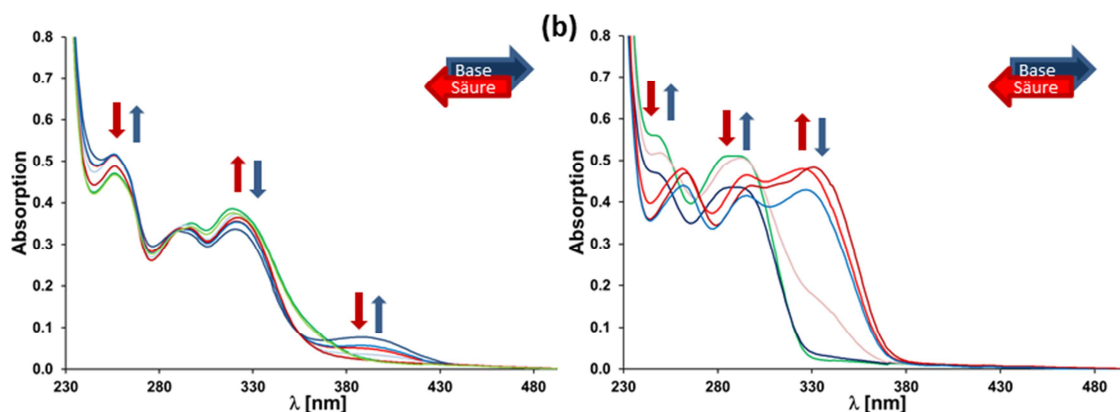
Wie den Energieprofilen in Abhängigkeit vom Diederwinkel in Abbildung 4.33 zu entnehmen, führt die Einführung der Methylgruppe jeweils zu einem Maximum bei 180° für beide Systeme. Bei Diederwinkeln von 130° bzw. 210° treten hingegen Minima auf, welche durch eine hohe Energiebarriere getrennt werden. Die vorliegenden Konformationen bei diesen Minima liegen somit getrennt voneinander vor und bilden ein Enantiomergemisch (*M*- und *P*-Konformere), welches nun prinzipiell die unidirektionale Schaltung ermöglicht. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um die Bildung von Atropisomeren, eine Trennung der beiden Konformere ist somit nicht möglich.



**Abbildung 4.33:** (a) Berechnetes Energieprofil der Phenylmethylpyridinderivate **36**<sup>-</sup> (blau) und **36** (rot) in Abhängigkeit vom Diederwinkel (B3LYP/6-31G\*); (b) berechnetes Energieprofil der Methoxyphenylmethylpyridinderivate **35** (blau) und **35H<sup>+</sup>** (rot) in Abhängigkeit vom Diederwinkel (B3LYP/6-31G\*).

Betrachtet man ausschließlich nur das (P)-**36**<sup>-</sup>, so wird deutlich, dass es nach Protonierung (grauer Pfeil in Abbildung 4.33a) nur zu einer Rotation im Uhrzeigersinn

kommen kann (schwarzer Pfeil in Abbildung 4.33a). Eine Rotation gegen den Uhrzeigersinn würde einen Energieaufwand von mehr als 45 kJ/mol bedeuten. Dies ist ebenfalls bei der Protonierung von (*P*)-**35** zu beobachten. Auch hier findet die Rotation nur im Uhrzeigersinn statt. Die Energiebarriere, die es für eine Rotation gegen den Uhrzeigersinn zu überwinden gilt, ist hier etwa weitere 20 kJ/mol höher als beim zuvor beschriebenen System. Nach der Boltzmann-Verteilung ergibt sich für beide Systeme eine nahezu komplette Rotation im bzw. gegen den Uhrzeigersinn für die *P*- bzw. *M*-Konformere. Betrachtet man also nur ein Molekül, so ist die Bewegung unidirektional. Im Gleichgewicht liegt allerdings ein 1:1 Gemisch aus *M*- und *P*-Konformer vor, so dass der gesamte Bewegungsprozess in Summe null ergibt. Auch hier wurden UV-spektroskopische Untersuchungen zur Überprüfung der Schaltbarkeit durchgeführt.



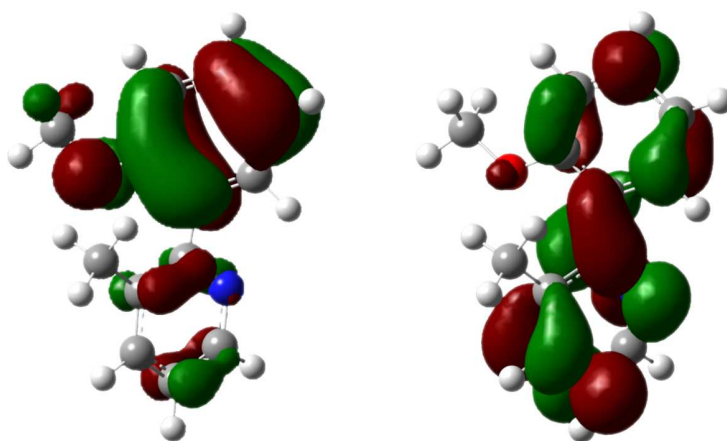
**Abbildung 4.34:** (a) UV-Spektren von 2-(2-Hydroxyphenyl)-3-methylpyridin (**36**) ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M) in DCM. Grün: Ausgangsspektrum, hellblau: 5 eq TBAF, blau: 10 eq TBAF, dunkelblau 50 eq TBAF, rot: 50 eq TBAF und 10 eq TFA, dunkelrot: 50 eq TBAF und 60 eq TFA, hellgrün: 1 eq TFA; (b) UV-Spektren von 2-(2-Methoxyphenyl)-3-methylpyridin (**35**) ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M) in DCM. Grün: Ausgangsspektrum, hellrot: 1 eq TFA, rot: 5 eq TFA, dunkelrot: 20 eq TFA, blau: 20 eq TFA und 5 eq TBAF, dunkelblau: 20 eq TFA und 20 eq TBAF.

Die beiden Methylderivate zeigen ein ähnliches spektroskopisches Verhalten wie die zuvor beschriebenen Referenzsysteme (Abbildung 4.34). Die Zugabe von ansteigenden Konzentrationen an TBAF zu **36** führt zu einer neuen Bande bei 388 nm. Die Absorption der Bande bei 322 nm nimmt an Intensität ab, während die bei etwa 270 nm zunimmt. Durch Zugabe von TFA wird dieses Verhalten umgekehrt und das System kehrt in seinen Ausgangszustand zurück. Die grüne Kurve in Abbildung 4.34a zeigt den Ausgangszustand des Systems. Es fällt auf, dass diese nach Zugabe von 50 eq TBAF und 50 eq TFA nicht wieder exakt wiedererhalten wird. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Ausgangszustand protoniert vorliegt, da durch Zugabe eines Äquivalentes TFA zur Ausgangslösung sich keine Veränderung (hellgrüne Kurve) zeigt.



Die Untersuchung von **35** erfolgte zunächst durch Zugabe verschiedener Konzentrationen TFA. Dabei ist eine neue Absorptionsbande bei 331 nm zu beobachten, während die Bande bei 290 nm an Intensität verliert. Auch dies ist auf eine bathochrome Verschiebung der Bande bei 290 nm zurückzuführen. Durch Zugabe von TBAF kehrt auch dieses System wieder in seinen Ausgangszustand zurück (Abbildung 4.34b).

Die Absorptionen bei 290 nm und 331 nm sind auf einen Ein-Elektronenübergang zwischen dem HOMO und LUMO zurückzuführen. Um den bathochromen Shift der Bande bei 290 nm zu erklären wurden TD-DFT Rechnungen zur Bestimmung der Energiedifferenzen zwischen den HOMOs und LUMOs mit dem B3LYP Funktional und 6-31G\* als Basissatz von G. Haberhauer durchgeführt.



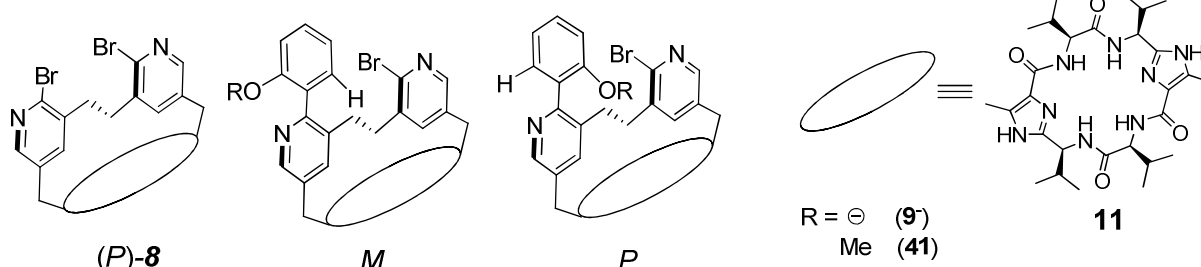
**Abbildung 4.35:** HOMO (links) und LUMO (rechts) von 2-(2-Methoxyphenyl)-3-methylpyridin (**35**) (B3LYP/6-31G\*).

In Abbildung 4.35 sind die berechneten Orbitale von 2-(2-Methoxyphenyl)-3-methylpyridin (**35**) dargestellt. Aus diesen ist zu entnehmen, dass das HOMO hauptsächlich durch die  $p_\pi$ -Orbitale des Phenylringes bestimmt wird, während bei dem LUMO die  $p_\pi$ -Orbitale des Pyridins dominieren. Die gleichen Verhältnisse treten bei der protonierten Spezies auf. Da das HOMO im Gegensatz zum LUMO nur einen kleinen Orbitalkoeffizienten am Stickstoff besitzt, wirkt sich die Protonierung energetisch weniger stark auf dieses auf (HOMO:  $\Delta\varepsilon = -3.89$  eV, LUMO:  $\Delta\varepsilon = -5.32$  eV). Dies erklärt auch den bathochromen Shift der Bande bei 290 nm auf 331 nm.<sup>[35]</sup> Bisher ist also gezeigt worden, dass durch Einführung einer hohen Rotationsbarriere diese Systeme auf molekularer Ebene als unidirektionale Schalter realisiert werden konnten und somit als Schaltelement geeignet sind.

#### 4.3.5 Bestimmung der Konformation der Phenylpyridinsysteme **9** und **41**

Bisher ist gezeigt worden, dass durch die Einführung einer Rotationsbarriere prinzipiell eine unidirektionale Schaltung ermöglicht werden kann. Der nächste Schritt besteht in der energetischen Diskriminierung eines dieser Konformere und die Bestimmung des Vorliegenden.

Das zuvor beschriebene Referenzsystem wurde in das bekannte cyclische Pseudopeptid **8** integriert. Die chirale Klammer **11** stabilisiert eine bestimmte Konformation der Überbrückungseinheit. In diesem Fall ist es die *P*-Konformation (Abbildung 4.36 links). Da dieses System bereits in früheren Arbeiten untersucht wurde, wird an dieser Stelle nicht weiter auf dessen Analyse eingegangen.<sup>[7,31]</sup>



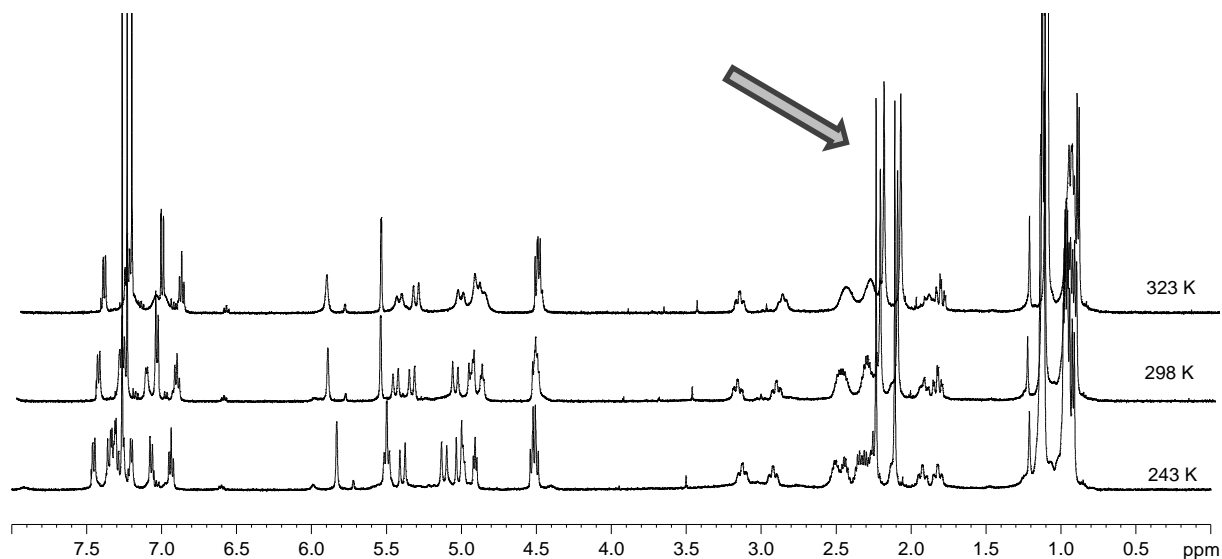
**Abbildung 4.36:** Grundbausteine (*P*)-**8** und **11**, sowie Phenylpyridinsysteme **9**<sup>-</sup> und **41**.

Um zwei energetisch unterschiedliche Konformere zu erhalten, wurde an das Grundgerüst **8** der entsprechende Phenylsubstituent angebracht. Dabei ist es möglich, dass das System zwei unterschiedliche Orientierungen einnimmt (*M* und *P*). Energetisch betrachtet sollte diejenige stabiler sein, bei der die Sauerstoffgruppe von der Ethylengruppe fort zeigt. Um dieses zu bestätigen, wurden von G. Haberhauer die Energien der Konformere des Anions **9**<sup>-</sup> und des Methoxyphenylpyridins **41** mittels B3LYP/6-31G\* Rechnungen bestimmt. Diese ergaben für beide Systeme eine Stabilisierung zugunsten des *M*-Konformers.

Im Falle von **9**<sup>-</sup> beträgt die errechnete Energiedifferenz 4.4 kJ/mol, dies entspricht einer Gleichgewichtsverteilung bei 298 K von 84/16. Dies würde auch bedeuten, dass bei Schaltung des Systems die Bewegung unidirektional verlaufen würde. Das entsprechende Methoxyderivat **41** weist nur eine energetische Diskriminierung von 2.1 kJ/mol auf. Die Energie, die einem System bei etwa 298 K zugeführt wird, liegt bereits bei 2.5 kJ/mol. Wird hier die Gleichgewichtsverteilung berechnet, so beträgt sie bei 298 K 58:42.

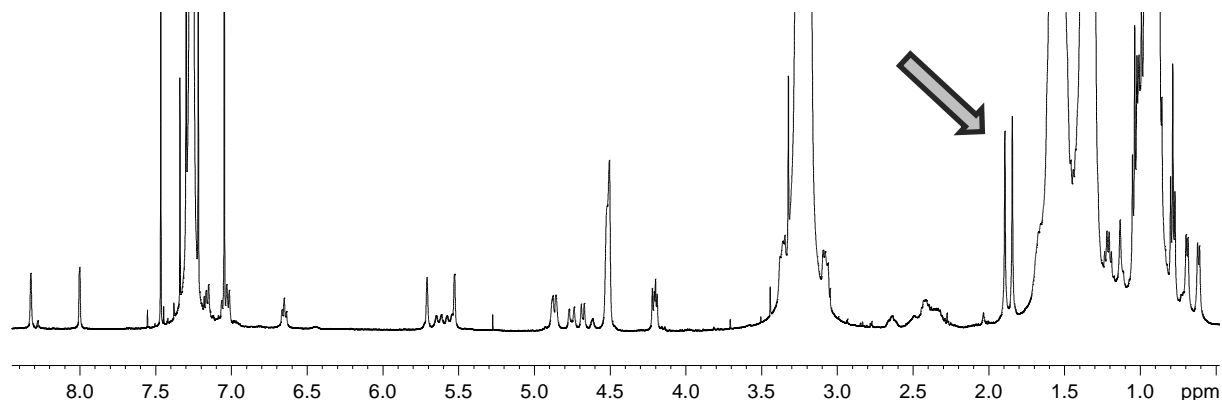
Um das in Lösung vorliegende Konformer zu bestimmen, wurden NMR-spektroskopische Experimente durchgeführt. Zu Beginn wurden VT-<sup>1</sup>H-NMR-

Spektren für beide Systeme aufgenommen. In Abbildung 4.37 und Abbildung 4.39 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9** und **41** bei 243 K, 298 K und 323 K zu sehen.



**Abbildung 4.37:** VT- $^1\text{H}$ -NMR von **9** bei 243 K, 298 K, 323 K (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

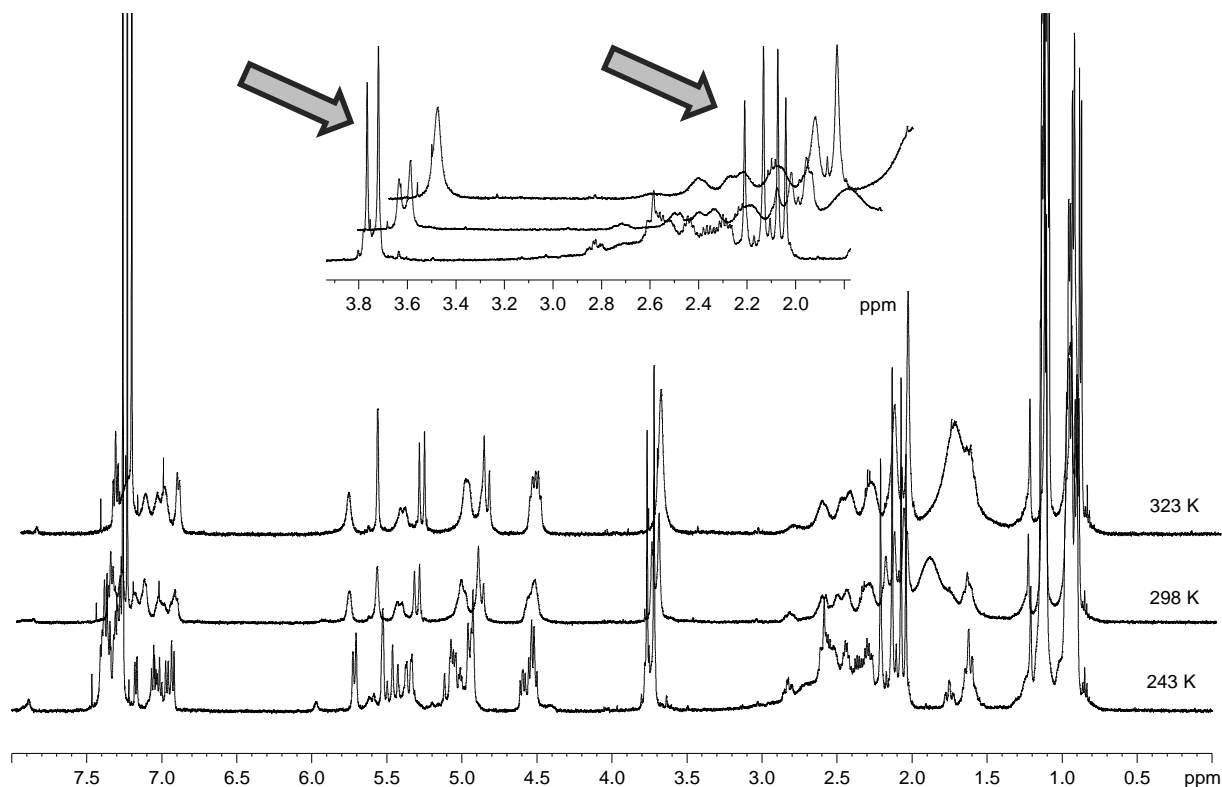
Aus den Temperaturmessungen geht hervor, dass auch bei tiefen Temperaturen nur Signale für ein Konformer für das System **9** gefunden werden können (siehe hierzu auch 4.3.2). Besonders gut lässt sich dies an den Methylgruppen des Imidazols bei etwa 2.1 ppm und 2.2 ppm (Pfeil in Abbildung 4.37) erkennen. So müsste bei einem Diastereomerengemisch ein doppelter oder zumindest teilweise doppelter Signalsatz auftreten, wie es auch für **41** der Fall ist. Dieser Befund lässt nun zwei Folgerungen zu: Entweder liegt tatsächlich nur ein Konformer vor, was allerdings bei diesem geringen Energieunterschied unwahrscheinlich ist, oder die Barriere zwischen den beiden Diastereomeren ist so gering, dass sie selbst bei niedrigen Temperaturen schnell ineinander übergehen und so nur ein Signalsatz bestimmt werden kann. Gleiches gilt für das entsprechende Anion (Abbildung 4.38).



**Abbildung 4.38:**  $^1\text{H}$ -NMR des Anions **9**<sup>-</sup> bei 243 K (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Durch die Zugabe großer Mengen an TBAF ist die Auswertung schwierig. Auch hier treten nur zwei Signale für die Methylgruppen am Imidazol bei etwa 1.9 ppm auf, was

entweder für das Vorliegen nur eines Konformers spricht oder dafür, dass die verschiedenen Isomere auch bei geringen Temperaturen schnell ineinander übergehen.

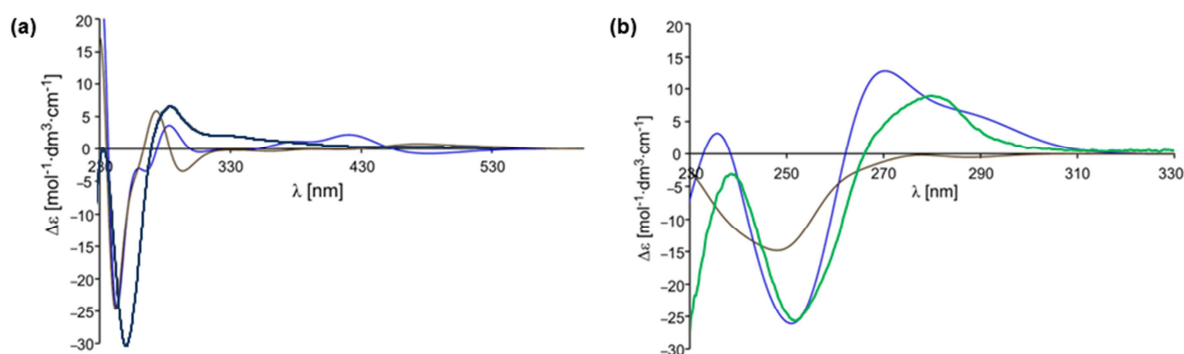


**Abbildung 4.39:** VT-<sup>1</sup>H-NMR von **41** bei 243 K, 298 K und 323 K (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Obwohl der Energieunterschied des Systems **41** ungefähr nur halb so groß ist wie bei **9** lassen sich insbesondere im Tieftemperaturbereich unterschiedliche Konformere im NMR-Spektrum ausmachen (siehe hierzu auch 4.3.2). Anhand der Protonen der Methoxygruppe bei etwa 3.7 ppm lässt sich ein Verhältnis von 60:40 bestimmen (Abbildung 4.39). Dies entspricht auch der errechneten Verteilung der Konformere. Bei einer Temperatur von 323 K tritt unter anderem für die Methoxygruppe und die Methylgruppen am Imidazol jeweils nur noch ein Signal auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Isomere nun schnell ineinander übergehen und somit nur noch ein Signalsatz zu erkennen ist. Anhand von 2D-NOESY Spektren konnte bei keinem der beiden Systeme bestimmt werden, welches Isomer vorliegt.

Eine weitere Möglichkeit die Orientierung der chiralen Achse zu bestimmen, bietet die Aufnahme von CD-Spektren mit dem Vergleich errechneter Spektren. Zu diesem Zweck wurden von G. Haberhauer zeitabhängige DFT-Rechnungen mit dem B3LYP als Funktional und unter Verwendung des 6-31G\* Basissatzes durchgeführt. Es wurden die Energien, die Oszillatorstärken und die Rotationsstärken der 200

niedrigsten Singulett-Anregungen basierend auf der optimierten Grundgeometrie bestimmt. Die CD-Spektren wurden durch die Überlappung der Gauss-Funktionen für jeden Übergang simuliert. Die Intensität der Spektren wurde denen der experimentellen Werte angeglichen.



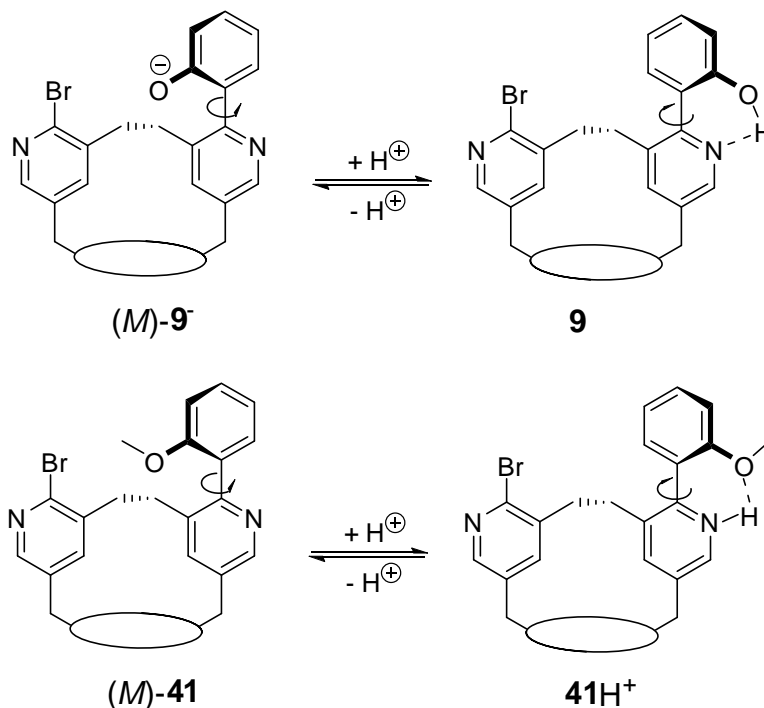
**Abbildung 4.40:** (a) Berechnete CD-Spektren des Anions (*M*)-**9<sup>-</sup>** (lila) und (*P*)-**9<sup>-</sup>** (braun), experimentell bestimmtes Spektrum ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M) in DCM des Anions **9<sup>-</sup>** (dunkelblau) (TD-DFT B3LYP/6-31G\*); (b) berechnete CD-Spektren von (*M*)-**41** (blau) und (*P*)-**41** (braun), experimentell bestimmtes Spektrum ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M) in DCM von **41** (grün).

In Abbildung 4.40 sind die berechneten zusammen mit den experimentell bestimmten CD-Spektren aufgetragen. Die Spektren des Hydroxyderivates **9<sup>-</sup>** sind in Abbildung 4.40a zu sehen. Aus diesen ist zu erkennen, dass weder das *M*- noch das *P*-Isomer in Lösung vorherrscht. Somit scheidet dies System wider Erwarten als unidirektionaler Schalter aus. In der Abbildung 4.40b sind die Spektren der Methoxyverbindung **41** zu sehen. Dabei fällt auf, dass die grüne, experimentell ermittelte Kurve eine gute Übereinstimmung mit der blauen berechneten Kurve des *M*-Isomers zeigt. Dies lässt darauf schließen, dass in Lösung das *M*-Isomer im Überschuss vorliegt.

Aus den NMR- und CD-Daten lässt sich somit sagen, dass ein kleiner Überschuss in Lösung zugunsten des (*M*)-**41**-Isomers vorliegt und somit in Summe eine unidirektionale Schaltung von diesem möglich ist.<sup>[35]</sup>

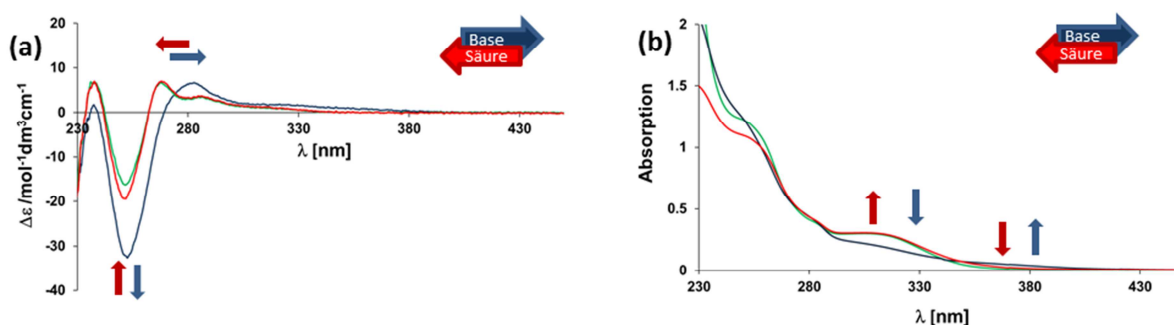
### 4.3.6 Schaltung der Phenylpyridinsysteme **9** und **41**

Die Schaltung der Phenylpyridinsysteme **9** und **41** wurde mittels UV- und CD-Spektroskopie verfolgt. Der Schaltprozess wird in Schema 4.37 gezeigt.



**Schema 4.37:** Schaltprinzip der Phenylpyridinsysteme **9** und **41**.

Obwohl bei System **9** kein Konformer als dominierend bestimmt werden konnte, wurden trotz dessen spektroskopische Untersuchungen vorgenommen (Abbildung 4.41).



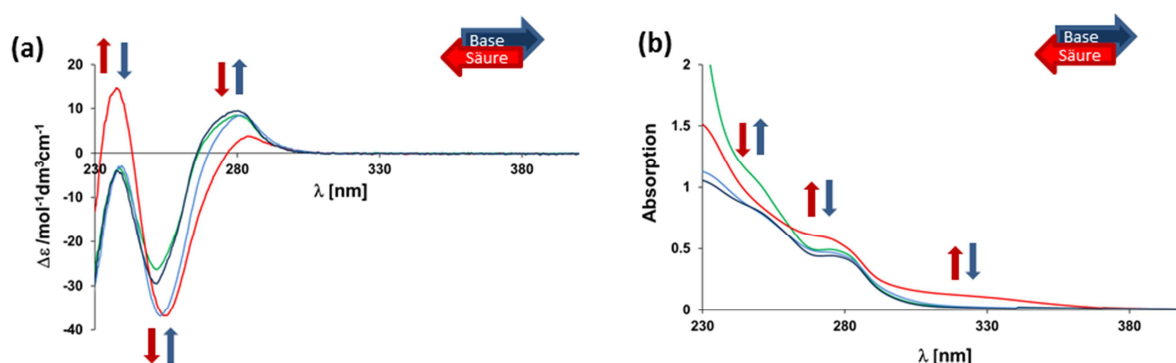
**Abbildung 4.41:** (a) CD-Spektren des Hydroxypyridinderivates **9** in DCM ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M), Ausgangsspektrum (grün), 50 eq TBAF (blau), 50 eq TBAF und 30 eq TFA (rot); (b) UV-Spektren des Hydroxypyridinderivates **9** in DCM ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M), Ausgangsspektrum (grün), 50 eq TBAF (blau), 50 eq TBAF und 30 eq TFA (rot).

Nach Zugabe der Base ist eine bathochrome Verschiebung im CD-Spektrum von 270 nm auf 285 nm zu beobachten (Abbildung 4.41a). Ferner nimmt der negative

Cotton Effekt bei 252 nm an Intensität zu. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch im UV-Spektrum (Abbildung 4.41b). Dort nimmt die Intensität der Bande bei 310 nm ab, während eine kleine Bande bei 370 nm zu erkennen ist. Auch dies kann auf eine bathochrome Verschiebung zurückgeführt werden. Die Banden entsprechen dem energetisch niedrigsten  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang und können bereits nach der Zugabe von 30 Äquivalenten Säure wieder in ihren Ausgangszustand überführt werden. Dies bedeutet, dass weniger Säure benötigt wird, als dem System Base zugeführt wurde, um das System wieder in seinen Ausgangszustand zu bringen.

Die Stimulation des Systems kann somit spektroskopisch verfolgt werden, dessen Bewegung allerdings nicht in Summe unidirektional verläuft.

Analoge Untersuchungen wurden an dem Methoxyderivat **41** durchgeführt. Dieses wurde jedoch zu Beginn mit Säure (TFA) und anschließend mit Base (TBAF) versetzt (Abbildung 4.42).



**Abbildung 4.42:** (a) CD-Spektren des Methoxypyridinderivates **41** in DCM ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M), Ausgangsspektrum (grün), 20 eq TFA (rot), 20 eq TFA und 20 eq TBAF (hellblau), 20 eq TFA und 40 eq TBAF (dunkelblau); (b) UV-Spektren des Methoxypyridinderivates **41** in DCM ( $5.6 \cdot 10^{-5}$  M), Ausgangsspektrum (grün), 20 eq TFA (rot), 20 eq TFA und 20 eq TBAF (hellblau), 20 eq TFA und 40 eq TBAF (dunkelblau).

Bei Zugabe der Säure ist im CD-Spektrum zu beobachten, dass der positive Cotton Effekt bei 240 nm und der negative Cotton Effekt bei 252 nm, welcher zusätzlich einer bathochromen Verschiebung auf 255 nm unterliegt, an Intensität gewinnen, während der positive Cotton Effekt bei 281 nm abnimmt und ebenfalls zu längeren Wellenlängen auf 285 nm verschoben wird (Abbildung 4.42a). Zudem ist zu sehen, dass nach Zugabe von 20 Äquivalenten Base die Bande bei 281 nm zwar wiederhergestellt wird, die Banden bei 240 nm und 255 nm allerdings noch unverändert vorliegen. Dies ändert sich erst nach Zuführung von insgesamt 40 Äquivalenten Base. Dies könnte an der Ausbildung starker Wasserstoffbrücken

zwischen dem Sauerstoff und dem protonierten Pyridin liegen, die erst bei Vorhandensein eines großen Überschusses an TBAF gelöst werden können. Der umgekehrte Effekt kann bei der Hydroxyphenylpyridinkomponente **9** festgestellt werden. Hier wurde weniger Säure als Base benötigt, um das System in seinen Ausgangszustand zurück zu versetzen, was ebenfalls für die Ausbildung starker Wasserstoffbrücken spricht.

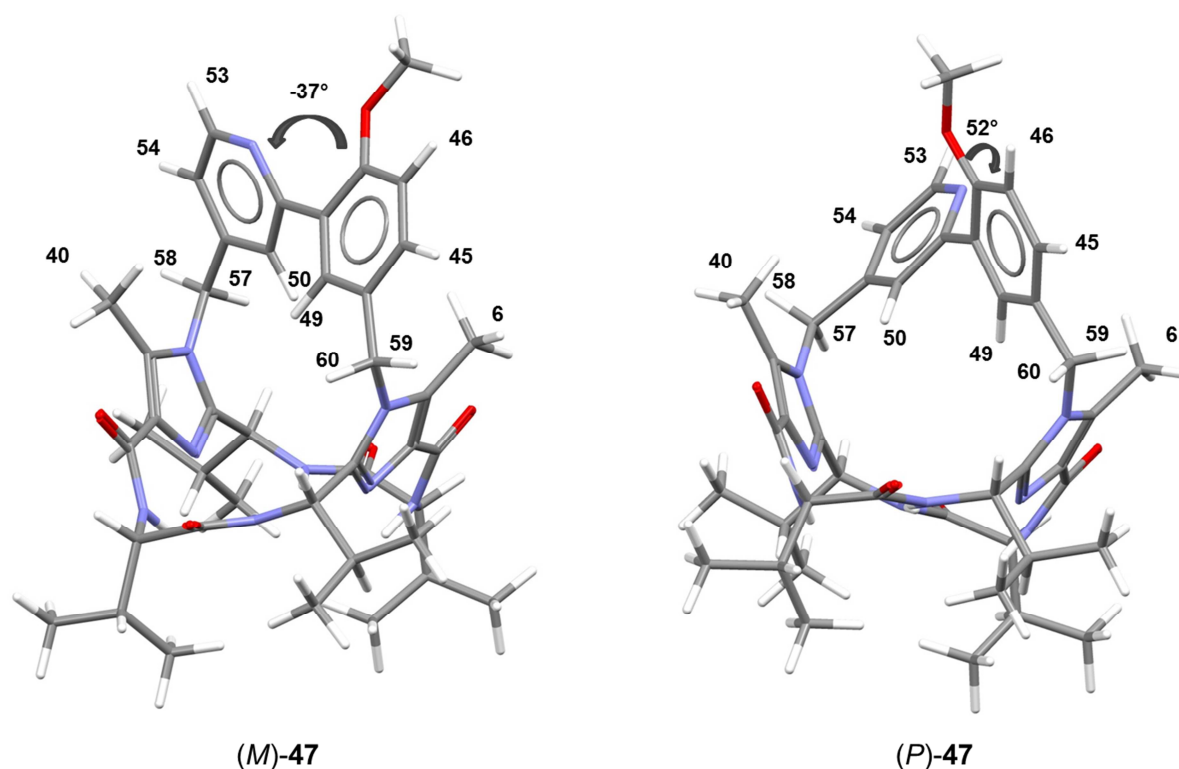
Die UV-Spektren des entsprechenden Prozesses sind in Abbildung 4.42b abgebildet. Bei der Zugabe von TFA nimmt die Intensität der Bande bei 248 nm ab, während die bei 278 nm zunimmt und eine neue bei 324 nm entsteht. Anders als im CD-Spektrum lässt sich im UV schon bei Zugabe äquivalenter Mengen an TBAF vermuten, dass das System in seinen Ausgangszustand zurückgekehrt ist. Nur die Bande bei 248 nm zeigt erst bei einem deutlichen Überschuss an Base den anfänglich herrschenden Kurvenverlauf.

Der Schaltprozess des Methoxyphenylpyridinsystems **41** konnte somit erfolgreich spektroskopisch verfolgt werden und das System stellt folglich einen unidirektionalen, pH-Wert-abhängigen Schalter dar. Wider Erwarten ist es somit nicht das Hydroxyphenylpyridinsystem **9** welches sich als unidirektionaler Schalter eignet, sondern die entsprechende methoxygeschützte Variante **41**.<sup>[35]</sup>

#### 4.3.7 Bestimmung der Konformation des Methoxyphenylpyridinsystems **47**

Die Bestimmung der Konformation des Methoxyphenylpyridinsystems erfolgte mittels 2D-NOESY Spektroskopie im Vergleich zu den theoretisch berechneten Strukturen. Die *ab initio* Rechnungen zur Bestimmung der relativen Stabilitäten der Konformere des Methoxyphenylpyridinsystems **47** wurden von G. Haberhauer durchgeführt und erfolgte mit Gaussian 03.<sup>[33]</sup> Es wurde eine vollständige Geometrieoptimierung unter Verwendung des Dichtefunktional B3LYP und des Basissatzes 6-31G\* ausgeführt. Die berechneten Strukturen von den beiden möglichen Konformeren der Methoxyphenylpyridinverbindung **47** sind in Abbildung 4.43 zu sehen. Aus diesen wurden die Diederwinkel und die Abstände der Protonen ermittelt. Die relevanten Protonen sind nummeriert.

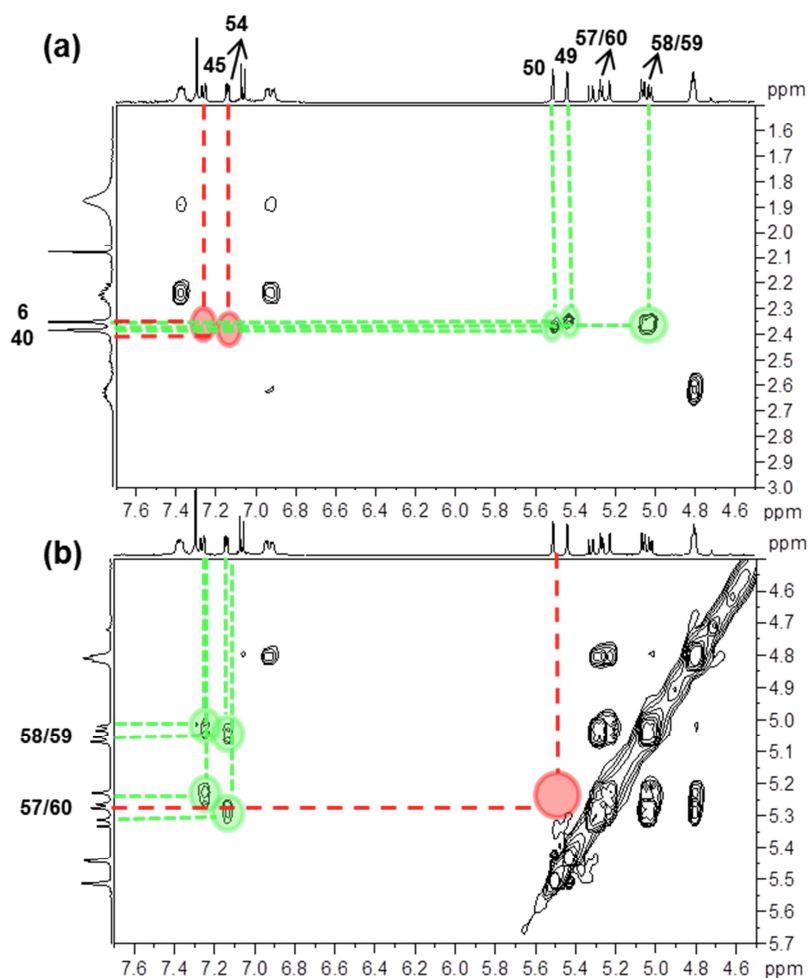




**Abbildung 4.43:** Berechnete Strukturen des Methoxyphenylpyridinsystems **47** (B3LYP/6-31G\*).

Aus den berechneten Strukturen ergibt sich ein Energieunterschied zugunsten des (*P*)-**47** Isomers von 12.6 kJ/mol. Dies entspricht einer Boltzmann-Verteilung bei 298 K von 99.4% zugunsten des thermodynamisch stabileren Produktes (Gleichung (1)).

Um einen direkten Vergleich mit experimentell bestimmbar Daten zu erhalten, wurde ein NOESY-Spektrum aufgenommen. Aus diesem wurden die Abstände ermittelt und mit den berechneten Daten verglichen. In Abbildung 4.44 sind die wesentlichen Ausschnitte des Spektrums dargestellt. Die grün markierten Bereiche stellen einen positiven NOESY-Effekt dar, welche für die *P*-Konformation sprechen. Die rot markierten Stellen kennzeichnen hingegen Gebiete in denen ein Effekt auftreten müsste, wenn die *M*-Konformation vorliegen würde.



**Abbildung 4.44:** Relevante Ausschnitte des NOESY-Spektrums von **47** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Neben der qualitativen Auswertung des NOESY-Spektrums wurden zudem die Abstände mittels Gleichung (2) bestimmt. Als Referenz wurde das Signal der phenylischen Protonen 45 und 46 gewählt und der Abstand dieser auf 2.450 Å festgesetzt. Die experimentell bestimmten, sowie die aus den theoretischen Berechnungen ermittelten Abstände der beiden Konformere sind in Tabelle 9 aufgelistet.

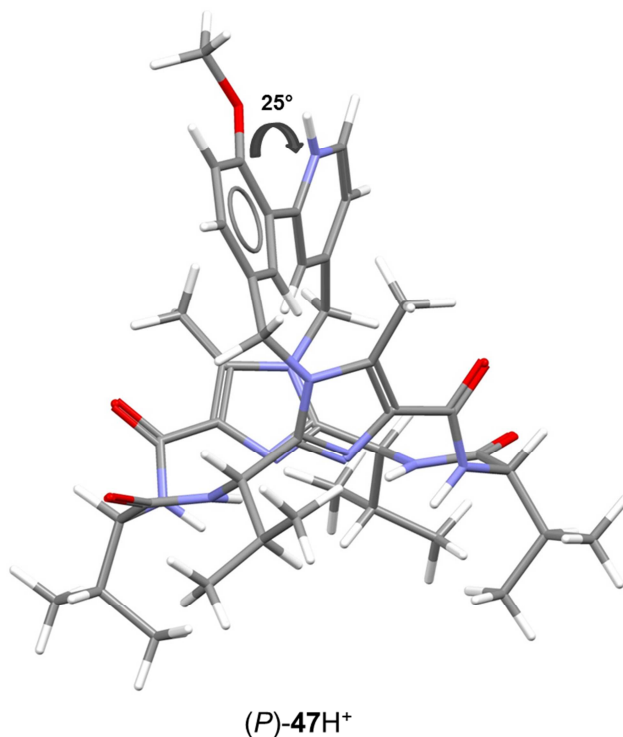
**Tabelle 9:** Aus den theoretischen Berechnungen ermittelte und dem NOESY berechnete Abstände von **47**. Alle Abstände sind in Ångström (Å) angegeben. Als Referenz wurde der Abstand zwischen den Protonen 45 und 46 gewählt und auf 2.450 Å festgesetzt.

Protonen	( <i>M</i> )- <b>23</b>	( <i>P</i> )- <b>23</b>	NOESY
45/46	2.447	2.445	2.450 <sup>Ref</sup>
45/59	2.336	2.737	2.920
45/60	3.400	2.723	2.702
54/58	2.363	2.791	2.837
54/57	3.396	2.712	2.853
50/40	3.391	2.610	2.650
54/40	3.160	4.406	---
50/58	3.816	3.534	---
50/57	2.953	3.618	---
49/59	3.797	3.544	---
49/60	2.914	3.581	---
49/6	3.327	2.649	2.614
45/6	3.124	4.330	---

In der *M*-Konformation treten große Abstände zwischen den Protonen 45/60, 54/57, 50/40 und 49/6 auf, während die entsprechenden Abstände in der berechneten *P*-Konformation wesentlich kleiner ausfallen. Die berechneten Abstände aus dem NOESY-Spektrum für die Protonen 45/60, 54/57, 50/40 und 49/6 entsprechen denen des berechneten *P*-Isomers und legen somit eindeutig diese Konformation nahe. Ferner zeigen insbesondere die Protonen 50/57 und 49/60 des *M*-Isomers kleinere Abstände als die der *P*-Konformation. Für beide tritt jedoch kein Signal im NOESY-Spektrum auf, wie es für (*M*)-**23** der Fall wäre. Bei der Betrachtung der Kreuzsignale der beiden diastereotopen Protonen mit den Protonen 45 (45/59 und 45/60) und 54 (54/57 und 54/58) fällt auf, dass jeweils ein Abstand in der *M*-Konformation wesentlich größer (45/60 und 54/57) als der andere (45/59 und 54/58) ist, während für die *P*-Konformation keine so deutliche Differenz auftritt. Dies ist auch bei den berechneten Signalen des NOESY-Spektrums der Fall und spricht ebenfalls für das *P*-Isomer.

Die vorliegende Konformation von **47** konnte somit eindeutig als *P* bestimmt werden. Der Diederwinkel  $\theta_{\text{N-C-C(O)}}$ , welcher sich aus den Berechnungen entnehmen lässt, beträgt für (*P*)-**47** 52° (Abbildung 4.43). Um die Amplitude der Bewegung zu

bestimmen, die bei der Protonierung des Pyridins erfolgt, wurden die Strukturen und Energien der entsprechenden *M*- und *P*-Isomere von G. Haberhauer nach oben stehender Methode berechnet. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass das protonierte (*M*)-**47** kein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt und sofort in das entsprechende (*P*)-**47** übergeht. Die Struktur ist in Abbildung 4.45 zu sehen.

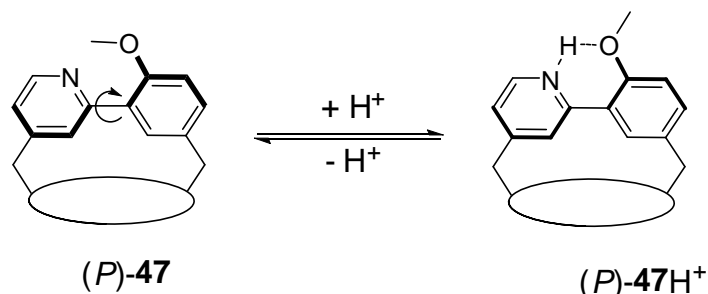


**Abbildung 4.45:** Berechnete Struktur des protonierten Methoxyphenylpyridinsystems (*P*)-**47H**<sup>+</sup> (B3LYP/6-31G\*).

Der aus den Strukturen berechnete Diederwinkel  $\theta_{\text{N-C-C-C(O)}}$  für das protonierte (*P*)-**47H**<sup>+</sup> beträgt 25°. Damit würde die Bewegungsamplitude bei der Säure/Base-Schaltung 27° betragen. Da die *P*-Konformation für **47** eindeutig mittels NOESY-Spektren nachgewiesen werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die Schaltung unidirektional verläuft.

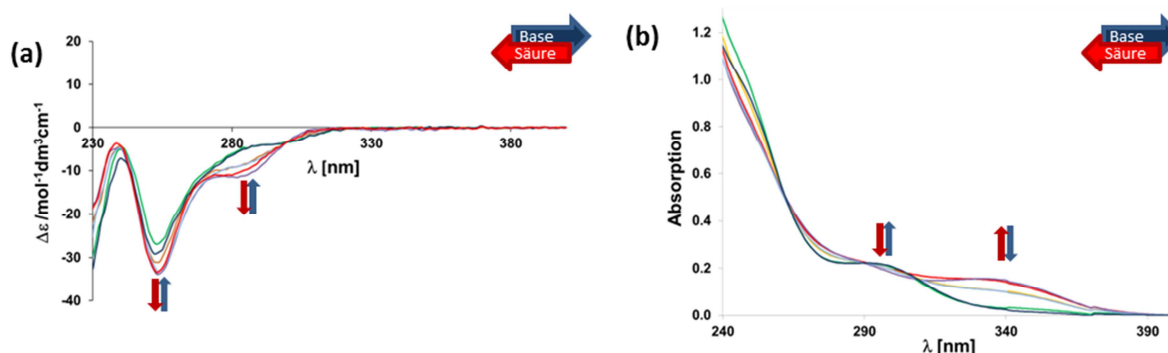
### 4.3.8 Schaltung des Methoxyphenylpyridinsystems 47

Die Schaltung des Methoxyphenylpyridinsystems **47** wurde mittels UV- und CD-Spektroskopie verfolgt. Das Schaltprinzip ist in Schema 4.38 abgebildet.



**Schema 4.38:** Schaltprinzip des Methoxyphenylpyridinsystems (*P*)-**47**.

Die Untersuchungen wurden analog zu dem zuvor beschriebenen Methoxypyridinderivat **41** durchgeführt. Die Protonierung des Systems erfolgte durch Zugabe von TFA und die anschließende Rückschaltung mittels TBAF.



**Abbildung 4.46:** (a) CD-Spektren des Methoxypyridinsystems (*P*)-**47** in DCM ( $5.0 \cdot 10^{-5}$  M), Ausgangsspektrum (grün), 3 eq TFA (orange), 20 eq TFA (rot), 20 eq TFA und 20 eq TBAF (lila), 20 eq TFA und 40 eq TBAF (hellblau), 20 eq TFA und 100 eq TBAF (blau); (b) UV-Spektren des Methoxypyridinsystems (*P*)-**47** in DCM ( $5.0 \cdot 10^{-5}$  M), Ausgangsspektrum (grün), 3 eq TFA (orange), 20 eq TFA (rot), 20 eq TFA und 20 eq TBAF (lila), 20 eq TFA und 40 eq TBAF (hellblau), 20 eq TFA und 100 eq TBAF (blau).

Bei Zugabe der Säure ist im CD-Spektrum zu beobachten, dass der negative Cotton Effekt bei 254 nm, an Intensität gewinnt. Nach Zugabe von 20 Äquivalenten ist eine Sättigung eingetreten. Ferner ändert sich der Kurvenverlauf bei 286 nm und es liegt an dieser Stelle nach Zugabe der Säure ein negativer Cotton-Effekt vor (Abbildung 4.46a). Nach der Zugabe von 20 Äquivalenten Base verstärkt sich der Effekt dieser Banden noch (lila Kurve). Erst nach Zugabe von 40 Äquivalenten an TBAF kann langsam die Rückbildung des ursprünglichen Spektrums beobachtet werden, welches allerdings erst nach 100 Äquivalenten Base wiederhergestellt ist. Dies könnte an der Ausbildung starker Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff und

dem protonierten Pyridin liegen, wie es auch schon bei dem Methoxypyridinsystem **41** beobachtet werden konnte.

Die UV-Spektren des entsprechenden Prozesses sind in Abbildung 4.46b abgebildet. Bei der Zugabe von TFA nimmt die Intensität der Bande bei 296 nm ab und es entsteht eine neue bei 335 nm. Auch hier lassen sich analoge Beobachtungen bei Zugabe von Säure und Base machen. Die Banden zeigen erst bei einem deutlichen Überschuss an Base den anfangs herrschenden Kurvenverlauf.

Der Schaltprozess des Methoxyphenylpyridinsystems **47** konnte somit erfolgreich spektroskopisch verfolgt werden und das System stellt folglich einen unidirektionalen pH-Wert abhängigen Schalter mit einer Bewegungsamplitude von 27° dar.

## **5 Präparativer Teil**

### **5.1 Präparatives Arbeiten**

#### **CD-Spektroskopie**

Die CD-Spektren wurden mit einem Jasco J-815 Spektrometer in einem Bereich von 180 bis 500 nm aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril, Dichlormethan und Methanol.

#### **Chemikalien und Lösungsmittel**

Die eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen ABCR, Acros, AlfaAesar, Sigma-Aldrich, TCI und dem Chemikalienlager Duisburg-Essen bezogen. Lösungsmittel in technischer Qualität für die Säulen- und Dünnschichtchromatographie wurden vor der Verwendung destilliert. Lösungsmittel in p.a. Qualität sowie sämtliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### **Cyclovoltammetrie (CV)**

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte mit einem Autolab PGSTAT 101N der Firma Metrohm. Als Lösungsmittel wurde entgastetes Acetonitril eingesetzt. Als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat (TBAHFP). Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Bezugselektrode mit 2 M LiCl-Lösung in Ethanol als Elektrolyt. Die Spannung gegenüber der Normalwasserstoffelektrode beträgt bei 25 °C 157 mV.

#### **Dünnschichtchromatographie (DC)**

Für die Dünnschichtchromatographie wurden „POLYGRAM®-DC-Mikrokarten“ (Kieselgel: SIL G/UV<sub>254</sub>, 0.25 mm) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht bei 254 nm. Die Angabe der Verhältnisse der Laufmittel beziehen sich auf ihre Volumen.

**Infrarotspektroskopie (IR)**

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgten mit einem Varian 3100 FT-IR-Spektrometer (Excalibur Serie). Die Proben wurden per ATR-Methode gemessen. Hierfür wurde ein miRacle-Probenkopf der Firma Spike verwendet. Die Charakterisierung der jeweiligen Verbindungen erfolgte durch Angabe der spezifischen Schwingungen.

**Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Die Messungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren erfolgten mit einem Bruker-Avance DMX 300 sowie mit einem Bruker-Avance DRX500. Die 2D-Spektren wurden mit einem Bruker-Avance DRX500 aufgenommen. Als interner Standard dienten bei allen Spektren die entsprechenden Lösungsmittelsignale. Die Informationen über die Multiplizität der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-DEPT135- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-DEPT90-Spektren erhalten. Kopplungskonstanten werden für  $^2J$ -,  $^3J$ - und  $^4J$ -Kopplungen in Hertz (Hz) angegeben. Bei der Auswertung der NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

 $^1\text{H}$ -NMR:

bs	breites Singulett
s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
dt	Dublett vom Triplet
m	Multiplet
q	Quartett
t	Triplet

 $^{13}\text{C}$ -NMR:

p	primäres C-Atom
q	quartäres C-Atom
s	sekundäres C-Atom
t	tertiäres C-Atom



**Massenspektrometrie (MS)**

Die niedrig- und hochaufgelösten Massenspektren mit Elektrosprayionisation (ESI) wurden mit einem Bruker BioTOF III Flugzeit Massenspektrometer mit ESI-Ionenquelle aufgenommen.

**Säulenchromatographie (SC)**

Die Säulenchromatographie wurde mit „Kieselgel 60“ (40-63  $\mu\text{m}$ , 230-400 mesh) der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Als Trägermaterial der Rohprodukte wurde „Celite<sup>®</sup> 545 coarse“ benutzt. Die Angabe der Verhältnisse der Laufmittel beziehen sich auf deren Volumen.

**Schmelzpunkt (Smp)**

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli Büchi in einer offenen Kapillare gemessen.

**Spektroelektrochemie**

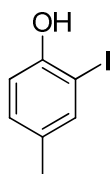
Die spektroelektrochemischen Untersuchungen erfolgten mit einem Autolab PGSTAT 101N mit angeschlossenem Dioden-Array-UV-Spektrometer der Firma Avantes. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat verwendet.

**UV/Vis-Spektroskopie**

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Jasco V-550 Spektrometer in einem Bereich von 200 bis 700 nm aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril, Dichlormethan und Methanol.

## 5.2 Synthese der Biphenylsysteme 3 und 4

### 5.2.1 2-Iod-4-methylphenol (18)



Summenformel:  $C_7H_7IO$   
 Molmasse: 234.03 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure · H <sub>2</sub> O	190.22		1.5	7.9	0.2
<i>N</i> -Iodsuccinimid (NIS)	224.98		10.5	46.3	1.0
<i>p</i> -Kresol ( <b>13</b> )	108.14		5.0	46.7	1.0
Acetonitril		200			

#### Durchführung:

Die *p*-Toluolsulfonsäure wird zehn Minuten bei Raumtemperatur in Acetonitril gelöst. Anschließend werden *p*-Kresol (**13**) und *N*-Iodsuccinimid zugegeben und das Gemisch wird eine Woche gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Essigsäureethylester aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**Habitus:** gelbe, hochviskose Substanz

**Ausbeute:** 10.2 g (43.6 mmol, 94%)

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1) = 0.79

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.47 (dd,  $^4J_{H,H} = 2.0$  Hz,  $^5J_{H,H} = 0.6$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.03 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2.0$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.88 (d,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.10 (s, 1 H, OH), 2.25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm]= 152.59 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl-OH}}$ ), 138.24 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 131.94 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ),  
 130.84 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 114.65 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 85.41 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl-I}}$ ), 19.94 (p;  $\text{CH}_3$ ).

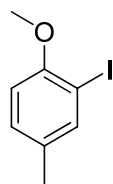
**MS:** ESI- (480 eV):  $m/z$  (%) = 232.95 (100%)

**HR-MS:** ESI- (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} - \text{H}]^-$	+ 1.7	232.9486	232.9469

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[36]</sup>

### 5.2.2 3-Iod-4-methoxytoluol (19)



Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_9\text{IO}$   
 Molmasse: 248.06 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
2-Iod-4-methylphenol ( <b>18</b> )	234.03		10.2	43.6	1.0
Iodmethan (2.27 g/mL)	141.94	8	18.2	127.9	2.9
Kaliumcarbonat	138.20		18.0	130.25	3.0
Acetonitril		150			

#### Durchführung:

Das 2-Iod-4-methylphenol (**18**), Iodmethan und Kaliumcarbonat werden in Acetonitril gelöst. Das Gemisch wird auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 17 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Kaliumacetat versetzt und eine weitere Stunde erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Essigsäureethylester aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen. Im Anschluss wird

die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**Habitus:** gelbes, hochviskoses Öl

**Ausbeute:** 9.6 g (38.7 mmol, 89%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1) = 0.73

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.60 (d,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.10 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.72 (d,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 3.85 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>) 2.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

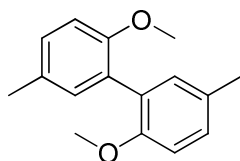
**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 158.17 (q; C<sub>Phenyl</sub>-OCH<sub>3</sub>), 139.92 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 132.14 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 130.04 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 110.89 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 85.87 (q; C<sub>Phenyl</sub>-I), 56.53 (p; OCH<sub>3</sub>), 20.06 (p; CH<sub>3</sub>).

**IR:** 3002, 2938, 2920, 2865, 2835, 2698, 1600, 1511, 1488, 1457, 1439, 1384, 1276, 1248, 1209, 1180, 1150, 1115, 1048, 1018, 941, 872, 850, 803, 730, 663 cm<sup>-1</sup>.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[37]</sup>

## 5.2.3 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethylbiphenyl (12)

Summenformel:  $C_{16}H_{18}O_2$ 

Molmasse: 242.31 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
3-Iod-4-methoxytoluol ( <b>19</b> )	248.06		996	4.02	1.0
Palladiumacetat	224.29		41	0.18	4mol%
Indium	114.82		238	2.07	0.5
Lithiumchlorid	42.39		262	6.18	1.5
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (abs.)		2			

**Durchführung:**

Unter Argon werden 3-Iod-4-methoxytoluol (**19**), Palladiumacetat, Indium und Lithiumchlorid in *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Das Gemisch wird eine Woche bei 100 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Lösung wird abfiltriert, mit Essigsäureethylester versetzt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1).

**Habitus:** weißer Feststoff**Ausbeute:** 205 mg (0.85 mmol, 42%)**Smp:** 65.8 °C**Chromatographisches Verhalten:** $R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1) = 0.42**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.17 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.1$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2.2$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.11 (d,  $^4J_{H,H} = 2.2$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.93 (d,  $^3J_{H,H} = 8.1$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 3.81 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm] = 155.13 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl-OCH}_3}$ ), 132.09 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 129.61 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ),  
 129.00 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 127.93 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl-Ph}}$ ), 111.21 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 56.02 (p;  
 $\text{OCH}_3$ ), 20.62 (p;  $\text{CH}_3$ ).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 265.12 (100)  
 $m/z$  (%) = 243.14 (17)

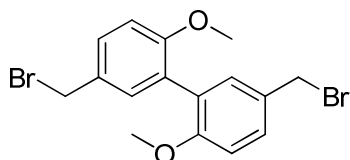
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} + \text{H}]^+$	+ 0.2	243.1382	243.1380
$[\text{M} + \text{Na}]^+$	+ 0.4	265.1203	265.1199

**IR:** 3001, 2925, 2834, 1606, 1486, 1462, 1381, 1238, 1178, 1136, 1049,  
 1025, 937, 887, 810, 754, 721  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $1.49 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ): 287 (2.97) nm.

#### 5.2.4 2,2'-Dimethoxy-5,5'-bis(bromomethyl)biphenyl (21)



Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$

Molmasse: 400.11 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2,2'-Dimethoxy-5,5'- dimethylbiphenyl ( <b>12</b> )	248.31		76	0.314	1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	177.99		112	0.629	2.0
Azobis- <i>iso</i> -butyronitril	164.21		10	0.061	0.2
Tetrachlorkohlenstoff		8			

**Durchführung:**

Das Biphenylderivat **12** und *N*-Bromsuccinimid werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf 85 °C für sieben Stunden erhitzt. Bei einer Temperatur von 60 °C wird Azobis-*iso*-butyronitril zugegeben. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, das Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Für analytische Zwecke wurde ein Teil säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/ Essigsäureethylester 3:1).

**Habitus:** gelber Feststoff

**Ausbeute:** 112 mg (0.280 mmol, 89%)

**Smp.:** 72.3 °C

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1) = 0.39

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.38 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2.4$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.29 (d,  $^4J_{H,H} = 2.4$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.93 (d,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 4.54 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>Br), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

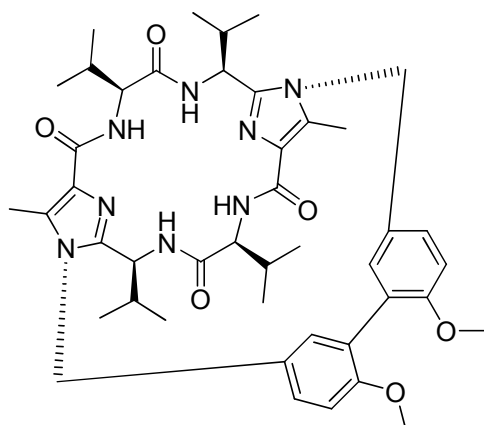
**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 157.08 (q; C<sub>Phenyl</sub>-OCH<sub>3</sub>), 132.26 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 129.70 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 129.53 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 127.43 (q; C<sub>Phenyl</sub>-Ph), 111.17 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 55.78 (p; OCH<sub>3</sub>), 33.96 (s; CH<sub>2</sub>Br).

**IR:** 3003, 2958, 2939, 2905, 2834, 1683, 1604, 1499, 1461, 1438, 1297, 1267, 1247, 1210, 1179, 1136, 1023, 945, 900, 840, 812, 757, 731 cm<sup>-1</sup>.

**UV:**  $2.50 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 287 (2.62), 239 (3.16) nm.

### 5.2.5 Dimethoxybiphenylsystem 3



Summenformel:

 $C_{44}H_{58}N_8O_6$ 

Molmasse:

794.98 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2,2'-Dimethoxy-5,5'-bis(bromomethyl)biphenyl ( <b>21</b> )	400.11		112	0.280	2.6
(L)-Valin-Klammer <b>11</b>	556.70		60	0.108	1.0
Cäsiumcarbonat	325.82		333	1.022	9.5
Acetonitril		60			

#### Durchführung:

Das Biphenylbromid **21**, die (L)-Valin-Klammer **11** und das Cäsiumcarbonat werden unter Argon in Acetonitril gelöst, anschließend in ein 90 °C heißes Ölbad getaucht und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester 75:25) und anschließend mittels HPLC (RP18, 5 µm, 250 · 8 mm, Methanol/Wasser 80:20) gereinigt.

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 6 mg (0.008 mmol, 7%)

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:5) = 0.41



**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm]= 7.34 (d,  $^3J_{\text{N,H}} = 10.1$  Hz, 2 H, NH), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ , 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ , 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.86 (d,  $^3J_{\text{N,H}} = 5.2$ , 2 H, NH), 5.35 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ , 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.17 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 17.2$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 5.00 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 17.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4.74 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$  Hz, 2 H,  $\text{NH-CH-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.40 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{NH-CH-CO}$ ) 3.74 (s, 6 H,  $\text{O-CH}_3$ ), 2.65-2.59 (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.39 (s, 6 H,  $\text{Imidazol-CH}_3$ ), 2.24-2.18 (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.20 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 1.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 0.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 0.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm]= 171.4 (q;  $\text{C=O}$ ), 163.6 (q;  $\text{C=O}$ ), 157.1 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{OCH}_3$ ), 144.7 (q;  $\text{C}_{\text{Imidazol}}\text{CH}$ ), 135.2 (q;  $\text{C}_{\text{Imidazol}}\text{CH}_3$ ), 129.5 (q;  $\text{C}_{\text{Imidazol}}\text{CO}$ ), 128.5 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{Ph}$ ), 126.6 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 126.3 (q;  $\text{CHC}_{\text{Phenyl}}\text{CHCH}$ ), 124.7 (t;  $\text{CC}_{\text{Phenyl}}\text{C}$ ), 111.9 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 60.6 (t;  $\text{COCHNH}$ ), 55.9 (p;  $\text{OCH}_3$ ), 51.7 (t;  $\text{ImidazolCHNH}$ ), 46.1 (s;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 32.1 (t;  $\text{ImidazolCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.6 (t;  $\text{COCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.6 (p;  $\text{COCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.4 (p;  $\text{COCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.71 (p;  $\text{ImidazolCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.1 (p;  $\text{ImidazolCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 10.0 (p;  $\text{ImidazolCH}_3$ ).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 795.46 (100)  
 $m/z$  (%) = 817.44 (27)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

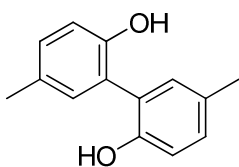
	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} + \text{H}]^+$	+ 4.1	795.4592	795.4551
$[\text{M} + \text{Na}]^+$	+ 5.0	817.4422	817.4372

**IR:** 3373, 2962, 2930, 2873, 1666, 1591, 1500, 1462, 1420, 1388, 1343, 1246, 1189, 1133, 1087, 1026, 956, 889, 809, 751  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $5.03 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 285 (3.39), 249 (3.87), 215 (4.15), 194 (4.29) nm.

**CD:**  $1.04 \cdot 10^{-4}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ): 274 (-0.6), 253 (-7.6), 242 (-2.9), 225 (-16.0), 209 (+18.3  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.2.6 5,5'-Dimethyl-2,2'-biphenol (22)



Summenformel:  $C_{14}H_{14}O_2$   
 Molmasse: 214.26 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethylbiphenyl ( <b>12</b> )	248.31		100	0.413	1.0
Bortribromid (1 M in Dichlormethan)		1.3		1.300	3.1
Dichlormethan		5.0			

#### Durchführung:

Das Biphenylderivat **12** wird in Dichlormethan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die Bortribromidlösung wird anschließend vorsichtig hinzuge tropft und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird das Gemisch mit Wasser versetzt und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phase werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 88 mg (0.411 mmol, 99%)

**Smp.:** 148.9 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm] = 7.09-7.07 (m, 4 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.57 (bs, 2 H, Ph-OH), 2.34 (s, 6 H,  $\text{PhCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm] = 150.49 (q;  $\text{C}_{\text{PhenylOH}}$ ), 131.84 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 131.01 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 130.30 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 124.33 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 116.67 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 20.63 (p;  $\text{PhCH}_3$ ).

**MS:** ESI- (480 eV):  $m/z$  (%) = 213.09 (100)

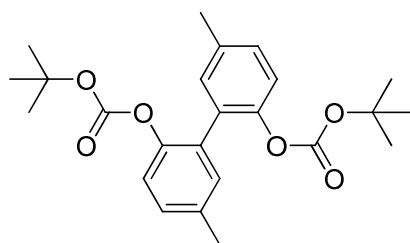
**HR-MS:** ESI- (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[M - H]^+$	+ 2.6	213.0936	213.0910

**IR:** 3026, 2916, 1609, 1497, 1450, 1402, 1338, 1268, 1228, 1204, 1159, 1114, 1041, 878, 811, 768, 723, 684  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $2.23 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 290 (2.96), 247 (2.97), 205 (3.59) nm.

### 5.2.7 2,2'-(5,5'-Dimethylbiphenyl)-*tert*-butyldicarbonat (23)



Summenformel:  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$   
 Molmasse: 414.49 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
5,5'-Dimethyl-2,2'-biphenol ( <b>22</b> )	214.26		122	0.569	1.0
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	218.25		542	2.483	4.4
<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	122.17		102	0.835	1.5
Triethylamin		2			
Dichlormethan		15			

#### Durchführung:

Das Biphenolderivat **22** wird in Dichlormethan gelöst und mit Di-*tert*-butyldicarbonat versetzt. Anschließend werden *N,N*-Dimethylaminopyridin und Triethylamin zu der Lösung gegeben. Das Gemisch wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Lösung mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat

getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1).

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 110 mg (0.265 mmol, 47%)

**Smp.:** 129.6 °C

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1) = 0.58

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.17 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2 H, *H*<sub>Phenyl</sub>), 7.12 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2 H, *H*<sub>Phenyl</sub>), (7.09 d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, *H*<sub>Phenyl</sub>), 2.34 (s, 6 H, PhCH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 18 H, PhO(CO)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 151.74 (q; C=O), 146.26 (q; C<sub>Phenyl</sub>OBoc), 135.20 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 131.61 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 130.10 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 129.30 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 121.95 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 82.62 (q; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.38 (p; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.72 (p; PhCH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 437.19 (100)

$m/z$  (%) = 851.40 (42)

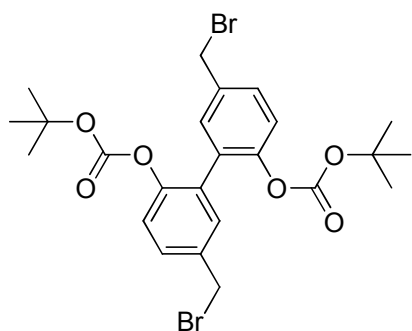
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + Na] <sup>+</sup>	+ 0.0	437.1935	437.1935
[2M + Na] <sup>+</sup>	- 0.3	851.3979	851.3982

**IR:** 2980, 2928, 1752, 1494, 1473, 1454, 1394, 1367, 1275, 1249, 1221, 1203, 1143, 1051, 1020, 959, 924, 896, 832, 780, 734 cm<sup>-1</sup>.

**UV:**  $9.95 \cdot 10^{-6}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 283 (3.16) nm.

### 5.2.8 2,2'-(5,5'-Di(brommethyl)biphenyl)-*tert*-butyldicarbonat (24)



Summenformel:  $C_{24}H_{28}Br_2O_6$

Molmasse: 572.28 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2,2'-(5,5'-Dimethylbiphenyl)- <i>tert</i> -butyldicarbonat ( <b>23</b> )	414.49		110	0.265	1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	177.99		95	0.534	2.0
Azobis- <i>iso</i> -butyronitril	164.21		30	0.183	0.7
Tetrachlorkohlenstoff		12			

#### Durchführung:

Das Biphenylderivat **23** und *N*-Bromsuccinimid werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf 85 °C für sechs Stunden erhitzt. Bei einer Temperatur von 65 °C wird Azobis-*iso*-butyronitril zugegeben. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, das Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1).

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 100 mg (0.175 mmol, 66%)

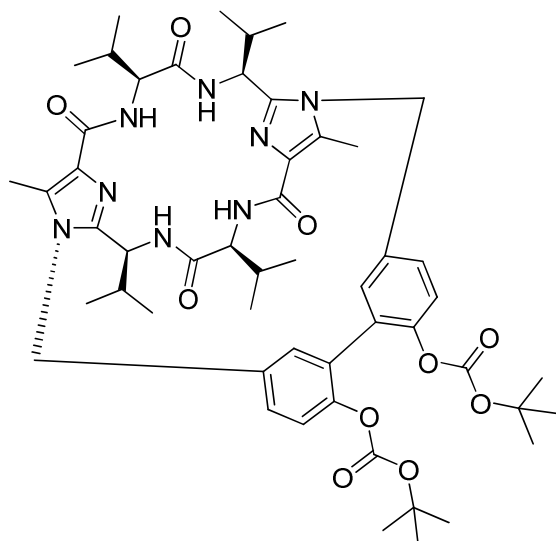
**Smp.:** >250 °C

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1) = 0.49



## 5.2.9 Di-Boc-biphenylsystem 25

Summenformel:  $C_{52}H_{70}N_8O_{10}$ 

Molmasse: 967.16 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2,2'-(5,5'-Di(brommethyl)- biphenyl)- <i>tert</i> -butyl-dicarbonat ( <b>24</b> )	572.28		24	0.042	1.4
( <i>L</i> )-Valin-Klammer <b>11</b>	556.70		17	0.031	1.0
Cäsiumcarbonat	325.82		99	0.304	9.8
Acetonitril		60			

**Durchführung:**

Das Biphenyldibromid **24**, die (*L*)-Valin-Klammer **11** und das Cäsiumcarbonat werden unter Argon in Acetonitril gelöst und anschließend in ein 90 °C heißes Ölbad getaucht und für vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:5) und anschließend mittels HPLC (RP18, 5  $\mu$ m, 250  $\times$  8 mm, Methanol/Wasser 80:20) gereinigt.

**Habitus:** weißer Feststoff**Ausbeute:** 22 mg (0.023 mmol, 74%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:5) = 0.47

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.34 (d,  $^3J_{N,H}$  = 9.9 Hz, 2 H, NH), 7.25 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.21 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 2.0, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.89 (d,  $^3J_{H,H}$  = 5.4 Hz, 2 H, NH), 5.51 (d,  $^4J_{H,H}$  = 1.9 Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.24 (d,  $^2J_{H,H}$  = 17.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>-Ph), 5.01 (d,  $^2J_{H,H}$  = 17.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>-Ph), 4.78-4.77 (m, 2 H, NH-CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.42-4.38 (m, 2 H, NH-CH-CO), 2.67-2.61 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.38 (s, 6 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 2.25-2.18 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (s, 18 H, PhO(CO)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.20 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.8 Hz, 6 H, CH-CH<sub>3</sub>), 1.18 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.8 Hz, 6 H, CH-CH<sub>3</sub>), 0.88 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.9 Hz, 6 H, CH-CH<sub>3</sub>), 0.85 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 6 H, CH-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 171.62 (q; C=O), 163.43 (q; C=O), 150.36 (q; O(C=O)O), 148.03 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 144.61 (q; C<sub>Imidazol</sub>CH), 135.11 (q; C<sub>Imidazol</sub>CH<sub>3</sub>), 132.39 (q; C<sub>Phenyl</sub>Ph), 131.26 (q; C<sub>Phenyl</sub>CH<sub>2</sub>), 129.75 (q; C<sub>Imidazol</sub>CO), 126.12 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 125.58 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 123.31 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 82.85 (q; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.72 (t; COCHNH), 51.84 (t; ImidazolCHNH), 46.1 (s; CH<sub>2</sub>Ph), 32.14 (t; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.57 (t; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.43 (p; PhO(CO)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.65 (p; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.51 (p; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.84 (p; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.05 (p; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.79 (p; ImidazolCH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV):

m/z (%) =	967.53 (13)
m/z (%) =	989.51 (100)
m/z (%) =	1957.04 (17)

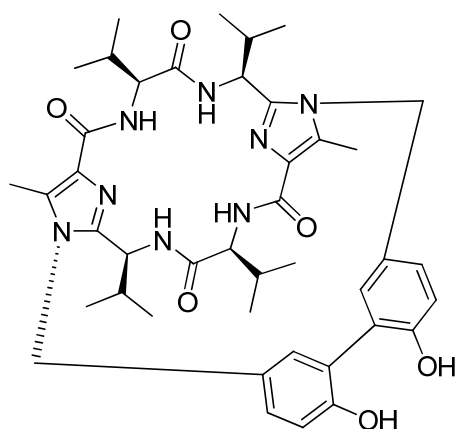
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 0.0	967.5288	967.5288
[M + Na] <sup>+</sup>	- 0.2	989.5105	989.5107
[2 M + Na] <sup>+</sup>	+ 2.8	1957.0356	1957.0328



- IR:** 3357, 2963, 2929, 2873, 1759, 1666, 1593, 1501, 1462, 1423, 1390, 1370, 1344, 1276, 1250, 1218, 1147, 1051, 945, 891, 811, 776, 737  $\text{cm}^{-1}$ .
- UV:**  $2.91 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ): 240 (3.31) nm.
- CD:**  $3.52 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  ( $\Delta \epsilon$ ): 251 (-36.0), 237 (-7.3), 220 (-82.3), 203 (+124.8  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.2.10 Dihydroxybiphenylsystem 4



Summenformel:  $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_6$   
 Molmasse: 766.93 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
Di-Boc-biphenylsystem <b>25</b>	967.16		18	0.019	1.0
Trifluoressigsäure (1.49 g/mL)	114.03	0.1		1.307	68.8
Dichlormethan		10			

#### Durchführung:

Das Di-Boc-biphenylsystem **25** wird in Dichlormethan gelöst und anschließend mit Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch

(Dichlormethan:Essigsäureethylester:Methanol 75/25/3) und anschließend mittels HPLC (RP18, 5  $\mu$ m, 250  $\times$  8 mm, Methanol/Wasser 80:20) gereinigt.

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 7 mg (0.009 mmol, 48%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:7) = 0.24

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, MeOD-D<sub>4</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.19 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 2.4 Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.87 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.44 (d,  $^4J_{H,H}$  = 2.0 Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.30 (d,  $^2J_{H,H}$  = 17.8 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 5.11 (d,  $^2J_{H,H}$  = 17.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4.85-4.84 (m, 2 H,  $\text{NH-CH-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.19 (d,  $^3J_{H,H}$  = 11.2 Hz, 2 H,  $\text{NH-CH-CO}$ ), 2.34-2.24 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.32 (s, 6 H,  $\text{Imidazol-CH}_3$ ), 1.20 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.5 Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 1.14 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.6 Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 0.95 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.9 Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ), 0.9 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.9 Hz, 6 H,  $\text{CH-CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, MeOD-D<sub>4</sub>)

$\delta$  [ppm] = 174.50 (q; C=O), 166.60 (q; C=O), 155.53 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl-OH}}$ ), 146.61 (q;  $\text{C}_{\text{ImidazolCH}}$ ), 137.00 (q;  $\text{C}_{\text{ImidazolCH}_3}$ ), 130.58 (q;  $\text{C}_{\text{ImidazolCO}}$ ), 128.22 (q;  $\text{C}_{\text{PhenylCH}_2}$ ), 128.02 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 127.86 (q;  $\text{C}_{\text{PhenylPhenyl}}$ ), 126.35 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 118.01 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 63.65 (t;  $\text{COCHNH}$ ), 52.81 (t;  $\text{ImidazolCHNH}$ ), 47.33 (s;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 35.43 (t;  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.32 (t;  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.20 (p;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.08 (p;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.96 (p;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.75 (p;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 10.30 (p;  $\text{ImidazolCH}_3$ ).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 767.42 (21)  
 $m/z$  (%) = 789.41 (100)

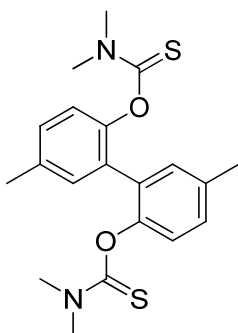
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} + \text{H}]^+$	- 0.1	767.4238	767.4239
$[\text{M} + \text{Na}]^+$	+ 0.2	789.4061	789.4059

- IR:** 3353, 2962, 2927, 1656, 1591, 1499, 1463, 1421, 1388, 1372, 1342, 1261, 1239, 1136, 1115, 1027, 995, 944, 892, 812, 780, 722  $\text{cm}^{-1}$ .
- UV:**  $2.75 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ): 337 (1.85), 288 (2.58), 245 (3.31), 217 (3.51) nm.
- CD:**  $9.86 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  ( $\Delta \epsilon$ ): 284 (-4.5), 273 (-3.3), 251 (-34.8  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ) nm;  $2.75 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  ( $\Delta \epsilon$ ): 251 (-32.7), 240 (-19.0), 225 (-57.0), 209 (+88.3  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.3 Synthese des Disulfidbiphenylsystems 26

#### 5.3.1 O,O'-5,5'-Dimethyl-2,2'-bis(dimethylthiocarbamat)biphenyl (28)



Summenformel:  $C_{20}H_{24}N_2O_2S_2$

Molmasse: 388.13 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
5,5'-Dimethyl-2,2'-biphenol ( <b>22</b> )	214.26		212	0.989	1.0
Dimethylaminocarbamoylchlorid ( <b>29</b> )	123.60		726	5.873	5.9
<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	122.17		143	1.171	1.2
Triethylamin (0.73 g/mL)	101.19	1.7		12.264	12.4
Dioxan		30			

#### Durchführung:

Das Biphenol **22**, Dimethylaminocarbamoylchlorid (**29**) und *N,N*-Dimethylaminopyridin werden unter Argon in Dioxan gelöst und mit Triethylamin versetzt. Das Gemisch wird für sechs Tage auf 110 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1)

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 302 mg (0.778 mmol, 79%)

**Smp.:** 148.2 °C

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1) = 0.37

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  [ppm] = 7.20 (d,  $^4J_{H,H} = 2.2$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.17 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2.2$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.06 (d,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 3.27 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.03 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.34 (s, 6 H, Ph-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  [ppm] = 187.49 (q; C=S), 149.15 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 134.99 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 131.74 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 130.98 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 128.86 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 123.49 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 43.04 (p; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 38.36 (p; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.91 (p; Ph-CH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV):  
 $m/z$  (%) = 389.14 (26)  
 $m/z$  (%) = 411.12 (100)

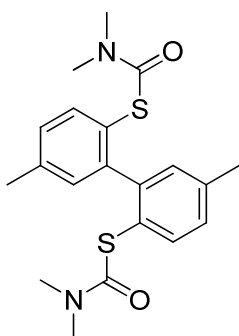
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 3.0	389.1382	389.1352
[M + Na] <sup>+</sup>	+ 2.5	411.1196	411.1171

**IR:** 3029, 2924, 2869, 1531, 1492, 1454, 1391, 1286, 1216, 1195, 1166, 1122, 1046, 946, 920, 877, 842, 820, 804, 789, 749, 673 cm<sup>-1</sup>.

**UV:**  $9.90 \cdot 10^{-6}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 280 (3.22), 249 (3.71) nm.

### 5.3.2 S,S'-5,5'-Dimethyl-2,2'-bis(dimethylthiocarbamat)biphenyl (30)



Summenformel:  $C_{20}H_{24}N_2O_2S_2$

Molmasse: 388.13 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
O,O'-5,5'-Dimethyl-2,2'-bis-(dimethylthiocarbamat)-biphenyl ( <b>28</b> )	388.13		382	0.984	1.0

#### Durchführung:

Das Biphenylderivat **28** wird zunächst 30 Minuten unter Vakuum gesetzt. Anschließend wird die Substanz eine Stunde auf 360 °C unter Argon erhitzt. Die Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Apparatur mit Dichlormethan gespült. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1)

**Habitus:** gelbe, hochviskose Substanz

**Ausbeute:** 116 mg (0.299 mmol, 30%)

**Smp.:** 126.0 °C

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1) = 0.12

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.46 (d,  $^3J_{H,H} = 7.7$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.18 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2.4$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.08 (d,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 2.87 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.34 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm]= 166.80 (q; C=O), 145.36 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 138.71 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 136.61 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 131.25 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 128.69 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 124.93 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 36.75 (p;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.10 (p;  $\text{CH}_3$ ).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 389.14 (11)  
 $m/z$  (%) = 411.12 (100)

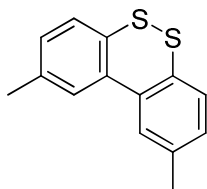
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta\text{mmu}$	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} + \text{H}]^+$	+ 5.6	389.1408	389.1352
$[\text{M} + \text{Na}]^+$	+ 5.4	411.1225	411.1171

**IR:** 2919, 1721, 1660, 1597, 1454, 1356, 1255, 1205, 1158, 1085, 1032, 907, 813, 730, 683  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $1.48 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 253 (2.90), 202 (3.65) nm.

### 5.3.3 2,9-Dimethyldibenzo[c,e][1,2]dithiin (27)



Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_2$   
 Molmasse: 244.38 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
S,S'-5,5'-Dimethyl-2,2'-bis-(dimethylthiocarbamat)-biphenyl ( <b>30</b> )	388.13		382	0.984	1.0
Kaliumhydroxid	56.11		61	1.087	1.1
Tetrahydrofuran		12			
Methanol		12			

**Durchführung:**

Das Thiocarbamat **30** und Kaliumhydroxid werden in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch gelöst und zehn Minuten lang Argon durch dieses geleitet. Anschließend wird die Lösung auf 85 °C für zehn Stunden erhitzt. Das Gemisch wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser und konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**Habitus:** gelber Feststoff

**Ausbeute:** 66 mg (0.270 mmol, 90%)

**Smp.:** 84.6 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 7.51 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.3 Hz, 2 H, *H*<sub>Phenyl</sub>), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 2 H, *H*<sub>Phenyl</sub>), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, *H*<sub>Phenyl</sub>), 2.42 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

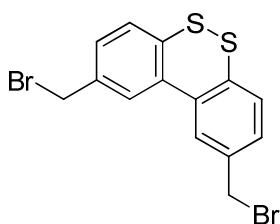
δ [ppm] = 138.37 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 137.88 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 132.73 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 128.72 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 128.64 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 128.49 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 21.39 (p; CH<sub>3</sub>).

**IR:** 3021, 2947, 2917, 2861, 1888, 1751, 1703, 1594, 1556, 1471, 1447, 1391, 1305, 1261, 1179, 1142, 1064, 1034, 945, 881, 808 cm<sup>-1</sup>.

**UV:** 9.84 · 10<sup>-6</sup> mol/L in Acetonitril: λ (lgε): 281 (3.39), 204 (3.99) nm.



## 5.3.4 2,9-Bis(bromomethyl)dibenzo[c,e][1,2]dithiin (31)



Summenformel:  $C_{14}H_{10}Br_2S_2$   
 Molmasse: 402.17 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2,9-Dimethylbenzo[c,e][1,2]- dithiin ( <b>27</b> )	244.38		90	0.368	1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	177.99		131	0.736	2.0
Azobis- <i>iso</i> -butyronitril	164.21		10	0.061	0.2
Tetrachlorkohlenstoff		5			

**Durchführung:**

Das Disulfid **27** und *N*-Bromsuccinimid werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf 85 °C für 14 Stunden erhitzt. Bei einer Temperatur von 65 °C wird Azobis-*iso*-butyronitril zugegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Ein Teil des Rückstandes wurde für analytische Zwecke säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 10:1).

**Habitus:** gelber Feststoff

**Ausbeute:** 135 mg (0.336 mmol, 91%)

**Smp.:** 150.5 °C

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) = 0.46

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

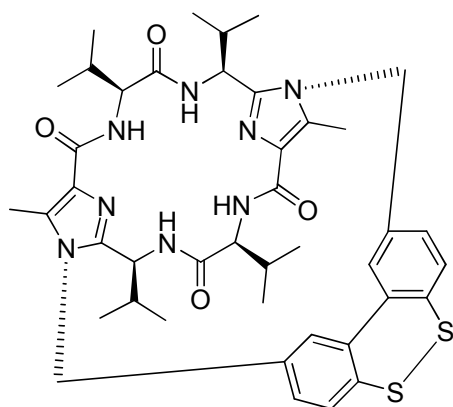
$\delta$  [ppm] = 7.71 (d,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.49 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.33 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.9$ ,  $^4J_{H,H} = 1.9$  Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 4.55 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>Br).

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm]= 138.35 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 137.94 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 136.36 (q;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ),  
 129.41 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 128.63 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 128.39 (t;  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ), 32.63 (s;  $\text{CH}_2\text{Br}$ ).

**IR:** 3024, 2960, 2923, 2853, 2361, 2341, 1666, 1646, 1476, 1434, 1396, 1366, 1242, 1219, 1120, 1055, 945, 889, 816, 724, 703, 665  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $7.16 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ): 319 (2.08), 274 (2.97), 229 (3.08) nm.

### 5.3.5 Disulfidbiphenylsystem 26



Summenformel:  $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2$

Molmasse: 797.04 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2,9-Bis(brommethyl)- dibenzo[c,e][1,2]dithiin ( <b>31</b> )	402.17		70	0.174	2.1
(L)-Valin-Klammer <b>11</b>	556.70		46	0.083	1.0
Cäsiumcarbonat	325.82		292	0.896	10.8
Acetonitril		60			

#### Durchführung:

Die (L)-Valin-Klammer **11** und das Cäsiumcarbonat werden unter Argon in absolutem Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Lösung mit der Dibromverbindung **31** versetzt und in ein 90 °C heißes Ölbad getaucht. Die

Reaktionslösung wird zwei Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen des Gemisches wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zunächst säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:5) und anschließend mittels HPLC (Methanol/Wasser 80:20) gereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:** 1 mg (1.25  $\mu$ mol; 1.5 %)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:5) = 0.45

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 7.57 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.35 (d,  $^3J_{H,H}$  = 9.4 Hz, 2 H, NH), 7.16 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 1.8 Hz, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.97 (d,  $^3J_{H,H}$  = 5.3 Hz, 2 H, NH), 5.83 (bs, 2 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.37 (d,  $^2J_{H,H}$  = 17.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>-Ph), 4.98 (d,  $^2J_{H,H}$  = 17.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>-Ph), 4.87-4.85 (m, 2 H, NH-CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.36-4.33 (m, 2 H, NH-CH-CO), 2.62-2.56 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.25-2.21 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.20 (s, 6 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 1.23 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.5 Hz, 6 H, CH-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.5 Hz, 6 H, CH-CH<sub>3</sub>), 0.88-0.86 (m, 12 H, CH-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 171.74 (q; C=O), 163.90 (q; C=O), 144.74 (q; C<sub>imidazol</sub>CH), 138.47 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 136.54 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 135.54 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 135.54 (q; C<sub>imidazol</sub>CH<sub>3</sub>), 130.21 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 130.05 (q; C<sub>imidazol</sub>), 125.61 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 121.85 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 61.45 (t; COCHNH), 51.60 (t; ImidazolCHNH), 46.70 (s; CH<sub>2</sub>Ph), 32.64 (t; CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.36 (t; CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.75 (p; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.55 (p; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.20 (p; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.01 (p; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.59 (p; ImidazolCH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV):  
 $m/z$  (%) = 797.37 (100)  
 $m/z$  (%) = 819.35 (23)

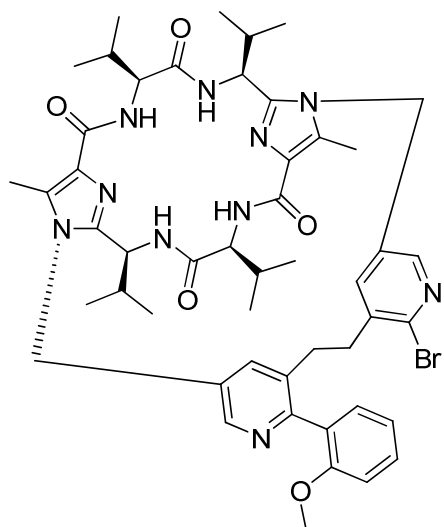
**HR-MS:** ESI+ (480 EV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[M + H]^+$	+ 6.9	797.3695	797.3626
$[M + Na]^+$	+ 6.8	819.3513	819.3445

**IR:** 3661, 2960, 2919, 2849, 1734, 1663, 1592, 1500, 1459, 1388, 1374, 1340, 1305, 1257, 1222, 1152, 1091, 1052, 1024, 945, 894, 811, 780, 759, 731, 689  $\text{cm}^{-1}$ .**UV:**  $7.50 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ): 316 (3.53), 286 (3.83), 238 (4.23) nm.**CD:**  $7.50 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\Delta \epsilon$ ): 312 (-14.6), 297 (-12.1), 286 (-13.4), 280 (-12.7), 268 (-20.7), 247 (+17.3  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

## 5.4 Synthese der Methoxy- und Hydroxyphenylpyridinsysteme 9, 41 und 47

### 5.4.1 Methoxyphenylpyridinsystem 41



Summenformel:  $C_{49}H_{61}BrN_{10}O_5$

Molmasse: 949.98 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
Ethylendipyridinbaustein- system <b>8</b>	922.75		20	0.022	1.0
2-Methoxyphenyl- boronsäure ( <b>39</b> )	151.96		14	0.092	4.2
Tetrakis(triphenylphosphin)- palladium(0)	1155.58		1		3.9mol%
gesättigte Kaliumcarbonat- lösung		0.2			
Dioxan		3			

#### Durchführung:

Zu einer Lösung aus dem Ethylendipyridinbaustein **8** und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in Dioxan wird gesättigte Kaliumcarbonatlösung gegeben. Durch das Gemisch wird zehn Minuten lang Argon geleitet und anschließend wird die 2-Methoxyphenylboronsäure (**39**) zugegeben. Das Gemisch wird für vier Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden Wasser und Essigsäureethylester zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt,

über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zuerst säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:2) und anschließend per HPLC gereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:** 3.3 mg (0.003 mmol, 16%)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 8.54 (s, 1 H, *H*<sub>Pyridin</sub>), 8.14 (s, 1 H, *H*<sub>Pyridin</sub>), 7.38-6.93 (m, 8 H, *H*<sub>Phenyl</sub>, NH), 5.78 (s, 1 H, *H*<sub>Pyridin</sub>), 5.60 (s, 1 H, *H*<sub>Pyridin</sub>), 5.48-5.31 (m, 2 H, Imidazol-CH<sub>2</sub>-Pyridin), 5.08-5.00 (m, 2 H, Imidazol-CH-NH), 4.92-4.89 (m, 2 H, Imidazol-CH<sub>2</sub>-Pyridin), 4.60-4.52 (m, 2 H, CO-CH-NH), 3.76-3.72 (m, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.67-2.44 (m, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.38-2.28 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70-1.61 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.21-2.06 (m, 6 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 1.16-1.13 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00-0.92 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 171.11, 162.42, 162.25, 146.48, 146.34, 145.20, 144.90, 142.95, 134.57, 133.20, 131.62, 131.08, 130.53, 130.22, 111.00, 59.06, 55.54, 51.28, 51.10, 45.30, 44.64, 38.30, 34.05, 33.18, 30.92, 19.74, 19.70, 18.91, 18.81, 17.43, 13.34, 10.32, 10.11.

**MS:** ESI+ (480 eV): m/z (%) = 951.41 (33)  
m/z (%) = 973.39 (100)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

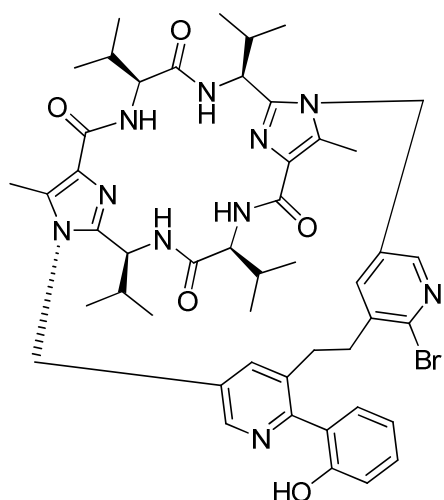
	Δ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	- 1.7	951.4057	951.4074
[M + Na] <sup>+</sup>	+ 2.4	973.3917	973.3893

**IR:** 3395, 2961, 2929, 2872, 2362, 2324, 1664, 1594, 1497, 1461, 1435, 1389, 1372, 1328, 1269, 1237, 1192, 1154, 1111, 1090, 1052, 1024, 957, 923, 892, 856, 797, 754, 730 cm<sup>-1</sup>.

**UV:** 5.64 · 10<sup>-5</sup> mol/L in Dichlormethan: λ (lgε): 275 (2.94) nm.

**CD:**  $5.64 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ): 280 (+8.5), 252 (-26.3) (-33.4 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>) nm.

### 5.4.2 Hydroxyphenylpyridinsystem 9



Summenformel:  $C_{48}H_{59}BrN_{10}O_5$

Molmasse: 935.95 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
Ethylendipyridinbaustein-system <b>8</b>	922.75		20	0.022	1.0
2-Hydroxyphenylboronsäure ( <b>38</b> )	137.93		14	0.102	4.6
Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)	1155.58		1		3.9mol%
gesättigte Kaliumcarbonatlösung		0.2			
Dioxan		3			

#### Durchführung:

Zu einer Lösung aus dem Ethylendipyridinbaustein **8** und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in Dioxan wird gesättigte Kaliumcarbonatlösung gegeben. Durch das Gemisch wird zehn Minuten lang Argon geleitet und anschließend wird die 2-Hydroxyphenylboronsäure (**38**) zugegeben. Das Gemisch wird für vier Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach

Abkühlung auf Raumtemperatur werden Wasser und Essigsäureethylester zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zuerst säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:2) und anschließend per HPLC gereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:** 5.9 mg (0.006 mmol, 29%)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]= 8.48 (s, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 8.22 (s, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.31-7.28 (m, 3 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), NH-CH-Imidazol), 7.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.06 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 2 H, NH-CH-CO), 6.96-6.91 (m, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.92 (s, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 5.57 (s, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 5.47 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 17.0$  Hz, Imidazol-CH<sub>2</sub>-Pyridin), 5.36 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 17.7$  Hz, Imidazol-CH<sub>2</sub>-Pyridin), 5.07 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 17.0$  Hz, Imidazol-CH<sub>2</sub>-Pyridin), 4.98-4.88 (m, 3 H, Pyridin-CH-NH, Imidazol-CH<sub>2</sub>-Pyridin), 4.56-4.51 (m, 2 H, CO-CH-NH), 3.19 (dt,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.93 (dt,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.56-2.43 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.36-2.27 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.24 (s, 3 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 1.99-1.91 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 (dt,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.15-1.14 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00-0.93 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]= 171.05, 171.01, 162.29, 161.72, 156.33, 146.58, 146.28, 145.43, 143.18, 138.30, 135.53, 135.51, 135.03, 135.02, 133.42, 133.39, 133.13, 131.71, 130.92, 129.99, 129.89, 121.22, 119.52, 117.95, 59.06, 59.05, 58.99, 58.93, 51.21, 51.08, 44.75, 44.26, 37.57, 34.27, 33.23, 33.18, 30.81, 30.77, 19.72, 19.70, 18.91, 18.76, 18.69, 17.42, 17.41, 17.39, 10.19, 10.05.



**MS:** ESI+ (480 eV): m/z (%) = 937.39 (17)  
m/z (%) = 959.38 (100)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

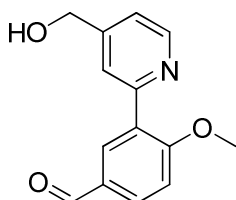
	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[M + H]^+$	+ 2.5	937.3942	937.3917
$[M + Na]^+$	+ 3.3	959.3770	959.3737

**IR:** 3357, 3280, 2962, 2927, 2872, 2357, 2324, 1660, 1593, 1504, 1455, 1425, 1389, 1372, 1329, 1292, 1250, 1221, 1197, 1153, 1053, 1023, 991, 957, 891, 858, 835, 815, 800, 755, 732, 680  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $5.56 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ): 305 (2.73) nm.

**CD:**  $5.56 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\Delta \epsilon$ ): 285 (+3.4), 268 (+6.7), 252 (-16.3) nm.

#### 5.4.3 3-(4-(Hydroxymethyl)-2-pyridinyl)-4-methoxybenzaldehyd (45)



Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$   
Molmasse: 243.26 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
2-Brom-4-(hydroxymethyl)-pyridin ( <b>43</b> )	188.02		201	1.069	1.1
2-Methoxy-5-formylphenylboronsäure ( <b>44</b> )	179.97		181	1.006	1.0
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	1155.58		49	0.042	4mol%
ges. Kaliumcarbonatlösung		1			
Dioxan		10			

**Durchführung:**

Das Brompyridin **43**, die Boronsäure **44**, und der Palladium-Katalysator werden in Dioxan gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt. Anschließend wird zehn Minuten lang Argon durch die Lösung geleitet. Das Gemisch wird auf 88 °C für 14 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:25).

**Habitus:** klare, hochviskose Substanz

**Ausbeute:** 213 mg (0.876 mmol, 87%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, DCM/Ethylacetat/MeOH 75:25:25) = 0.33

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]= 9.85 (s, 1 H, CHO), 8.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, 1 H, H<sub>Pyridin</sub>), 8.12 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1 H, H<sub>Phenyl</sub>) 7.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1 H, H<sub>Phenyl</sub>), 7.64 ((b)s, 1 H, H<sub>Pyridin</sub>), 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, 1 H, H<sub>Pyridin</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 1 H; H<sub>Phenyl</sub>), 4.66 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>OH), 3.84 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]= 190.9 (t; CHO), 161.6 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 154.5 (q; C<sub>Pyridin</sub>), 150.8 (q; C<sub>Pyridin</sub>), 149.0 (t; C<sub>Pyridin</sub>), 133.4 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 131.6 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 129.7 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 129.4 (q; C<sub>Phenyl</sub>), 122.2 (t; C<sub>Pyridin</sub>), 119.8 (t; C<sub>Pyridin</sub>), 111.4 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 63.0 (s; CH<sub>2</sub>OH), 55.9 (p; OCH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 244.10 (100)  
 $m/z$  (%) = 266.08 (59)  
 ESI- (480 eV):  $m/z$  (%) = 242.09 (100)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[M + H]^+$	+ 4.2	244.1010	244.0968
$[M + Na]^+$	+ 4.7	266.0825	266.0788

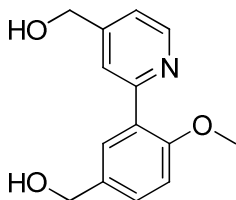
ESI- (480 eV):

$[M - H]^-$	+ 3.6	242.0859	242.0823
-------------	-------	----------	----------

**IR:** 3347, 3193, 2840, 2733, 2247, 2038, 1920, 1682, 1599, 1499, 1461, 1438, 1374, 1252, 1199, 1143, 1111, 1053, 1017, 916, 818, 772, 727  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $5.43 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Acetonitril:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 274 (2.64), 245 (2.75) nm.

#### 5.4.4 1-(4-(Hydroxymethyl)-2-pyridinyl)-2-methoxy-5-(hydroxymethyl)benzol (42)



Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$

Molmasse: 245.27 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
3-(4-(Hydroxymethyl)-2-pyridinyl)-4-methoxybenzaldehyd (45)	243.26		336	1.381	1.0
Natriumborhydrid	37.83		156	4.123	3.0
Methanol		25			

**Durchführung:**

Das Natriumborhydrid und der Aldehyd **45** werden bei Raumtemperatur drei Stunden in Methanol gerührt. Die Lösung wird mit etwas Wasser versetzt und erneut 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden.

**Habitus:** klare, hochviskose Substanz

**Ausbeute:** 223 mg (0.909 mmol, 66%)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]= 8.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 1 H, *H*<sub>(Pyridin)</sub>), 7.56 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, 1 H, *H*<sub>(Pyridin)</sub>), 7.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 1 H, *H*<sub>(Phenyl)</sub>), 7.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 1 H, *H*<sub>(Phenyl)</sub>), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 1 H, *H*<sub>(Pyridin)</sub>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 1 H, *H*<sub>(Phenyl)</sub>), 4.57 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.49 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]= 155.94 (q; C<sub>Aryl</sub>), 155.64 (q; C<sub>Aryl</sub>), 151.00 (q; C<sub>Aryl</sub>), 148.34 (t; C<sub>Aryl</sub>), 133.62 (q; C<sub>Aryl</sub>), 129.83 (t; C<sub>Aryl</sub>), 128.97 (t; C<sub>Aryl</sub>), 128.10 (q; C<sub>Aryl</sub>), 122.59 (t; C<sub>Aryl</sub>), 119.41 (t; C<sub>Aryl</sub>), 111.21 (t; C<sub>Aryl</sub>), 63.97 (s; CH<sub>2</sub>OH), 62.75 (s; CH<sub>2</sub>OH), 55.50 (p; OCH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV): m/z (%) = 246.12 (71)  
m/z (%) = 268.10 (100)

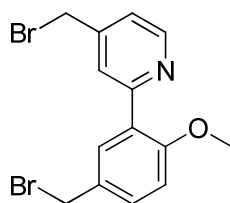
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	Δ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 3.9	246.1164	246.1125
[M + Na] <sup>+</sup>	+ 3.6	268.0980	268.0944

**IR:** 3225, 2902, 2837, 2243, 1682, 1607, 1557, 1502, 1461, 1436, 1392, 1241, 1204, 1180, 1145, 1111, 1055, 1021, 895, 814, 727 cm<sup>-1</sup>.

**UV:** 4.89 · 10<sup>-5</sup> mol/L in Acetonitril: λ (lgε): 295 (2.91), 275 (2.98), 246 (3.07) nm.

## 5.4.5 1-(4-(Bromomethyl)pyridin-2-yl)-2-methoxy-5-(bromomethyl)benzol (46)

Summenformel:  $C_{14}H_{13}Br_2NO$ 

Molmasse: 371.07 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
1-(4-(Hydroxymethyl)-2-pyridinyl)-2-methoxy-5-(hydroxymethyl)benzol ( <b>42</b> )	245.27		76	0.310	1.0
Phosphortribromid (2.88 g/mL)	270.69	0.05		0.532	1.7
Dichlormethan		10			

**Durchführung:**

Das Diol **42** wird bei 0 °C in Dichlormethan gelöst und mit Phosphortribromid versetzt. Das Gemisch wird zwei Stunden im Eisbad gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es ist keine weitere Reinigung notwendig.

**Habitus:** farbloser, harziger Feststoff**Ausbeute:** 81 mg (0.218 mmol, 70%) **$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm]= 8.07 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 1 H,  $H_{\text{(Pyridin)}}$ ), 8.15 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.89 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.87 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.62 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 4.62 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.56 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.02 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

 **$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm]= 157.10 (q;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 156.67 (q;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 149.92 (q;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 142.06 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 135.38 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 131.99 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 131.50 (q;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 127.27 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ),

124.37 (t; C<sub>Aryl</sub>), 118.26 (q; C<sub>Aryl</sub>), 112.59 (t; C<sub>Aryl</sub>), 56.67 (p; OCH<sub>3</sub>), 32.21 (s; CH<sub>2</sub>Br), 28.67 (s; CH<sub>2</sub>Br).

**MS:** ESI+ (480 eV): m/z (%) = 371.94 (1)

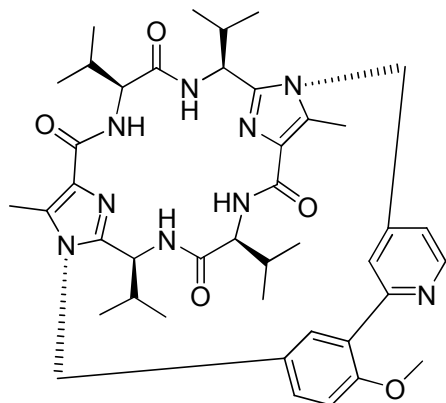
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 0.0	371.9417	371.9417

**IR:** 3353, 3076, 2929, 2849, 1628, 1597, 1520, 1502, 1450, 1419, 1366, 1276, 1253, 1226, 1180, 1150, 1099, 1058, 1010, 897, 817, 726 cm<sup>-1</sup>.

**UV:** 5.17 · 10<sup>-5</sup> mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ): 340 (2.69), 303 (2.73), 268 (2.82) nm.

#### 5.4.6 Methoxyphenylpyridinsystem 47



Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>55</sub>N<sub>9</sub>O<sub>5</sub>  
 Molmasse: 765.94 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
1-(4-Bromomethyl)-2-pyridinyl)- 2-methoxy-5- (bromomethyl)benzol ( <b>46</b> )	371.07		110	0.296	3.4
(L)-Valin-Klammer ( <b>11</b> )	556.70		49	0.088	1.0
Cäsiumcarbonat	325.82		435	1.335	4.5
Acetonitril		150			

**Durchführung:**

Die (L)-Valin-Klammer **11** und das Cäsiumcarbonat werden unter Argon in Acetonitril gelöst und in ein 90 °C heißes Ölbad getaucht. Anschließend wird das Dibromid **46** hinzugegeben und zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird anschließend abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol 75:25:10).

**Habitus:** farbloser Feststoff

**Ausbeute:** 7 mg (0.009 mmol, 10%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, DCM/Essigsäureethylester/MeOH 75:25:10) = 0.45

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 8.67 (d,  $^3J_{H,H} = 5.0$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.35-7.32 (m, 2 H, NH), 7.23 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz, 2.4 Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.11 (dd,  $^3J_{H,H} = 5.0$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.4$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.03 (d,  $^3J_{H,H} = 8.6$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.91-6.87 (m, 2 H, NH), 5.48 (s, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 5.41 (d,  $^4J_{H,H} = 2.4$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.28-5.19 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Aryl), 5.03-4.98 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Aryl), 4.78-4.77 (m, 2 H, Imidazol-CHNH), 4.42-4.35 (m, 2 H, (C=O)CHNH), 3.79 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.64-2.55 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.35 (s, 3 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 2.25-2.17 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22-1.17 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89-0.83 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 171.4 (q; C=O), 171.32 (q; C=O), 163.59 (q; C=O), 163.39 (q; C=O), 158.83 (q; C<sub>Pyridin</sub>), 157.16 (q; C<sub>Phenyl</sub>OCH<sub>3</sub>), 149.09 (t; C<sub>Pyridin</sub>), 144.83 (q; C<sub>Imidazol</sub>CH), 144.69 (q; C<sub>Imidazol</sub>CH), 135.04 (q; C<sub>Imidazol</sub>CH<sub>3</sub>), 134.88 (q; C<sub>Imidazol</sub>CH<sub>3</sub>), 130.21 (q; C<sub>Phenyl</sub>Pyridin), 129.97 (q; C<sub>Pyridin</sub>CH<sub>2</sub>), 129.61 (q; C<sub>Imidazol</sub>CO), 127.34 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 126.48 (q; C<sub>Phenyl</sub>CH<sub>2</sub>), 124.38 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 119.11 (t; C<sub>Pyridin</sub>), 117.63 (t; C<sub>Pyridin</sub>),

113.10 (t; C<sub>Phenyl</sub>), 60.94 (t; NHCHCO), 60.82 (t; NHCHCO), 56.15 (p; OCH<sub>3</sub>), 51.66 (t; ImidazolCHNH), 51.61 (t; ImidazolCHNH), 46.03 (s; CH<sub>2</sub>Aryl), 45.96 (s; CH<sub>2</sub>Aryl), 32.34 (t; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.30 (t; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.59 (t; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.51 (t; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.64 (p; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.56 (p; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.52 (p; COCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.76 (p; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.67 (p; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.17 (p; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.91 (p; ImidazolCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.17 (p; ImidazolCH<sub>3</sub>), 9.93 (p; ImidazolCH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV): m/z (%) = 766.44 (100)

m/z (%) = 788.43 (59)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

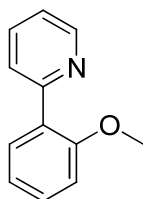
	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 3.7	766.4436	766.4399
[M + Na] <sup>+</sup>	+ 5.5	788.4273	788.4218

**IR:** 3358, 2963, 2930, 2874, 1659, 1593, 1504, 1463, 1388, 1372, 1342, 1250, 1225, 1193, 1150, 1109, 1064, 1023, 945, 892, 814, 775, 701 cm<sup>-1</sup>.

**UV:**  $3.13 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  (lg $\epsilon$ ): 296 (3.05), 244 (3.63) nm.

**CD:**  $7.80 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ): 296 (-3.7), 272 (-8.7), 253 (-22.3), 241 (-0.9), 228 (-33.4 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>) nm.



5.4.7 2-(2-Methoxyphenyl)pyridin (**34**)

Summenformel:  $C_{12}H_{11}NO$   
 Molmasse: 185.22 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
2-Brompyridin ( <b>37</b> )	158.00		173	1.095	1.1
2-Methoxyphenylboronsäure ( <b>39</b> )	151.96		153	1.007	1.0
Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)	1155.58		47	0.041	4mol%
gesättigte Kaliumcarbonatlösung		1			
Dioxan		10			

**Durchführung:**

Das 2-Brompyridin (**37**), die 2-Methoxyphenylboronsäure (**39**) und der Palladium-Katalysator werden unter Argon in Dioxan gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt. Durch das Gemisch wird zehn Minuten lang Argon geleitet und anschließend für 20 Stunden bei 88 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Anschluss säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1).

**Habitus:** gelbe, hochviskose Substanz

**Ausbeute:** 100 mg (0.54 mmol, 53%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.52

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  [ppm]= 8.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.77 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.71-7.67 (m, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.39-7.36 (m, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.21-7.18 (m, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.10-7.07 (m, 1 H,  $H_{\text{Pyridin}}$ ), 7.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 3.84 (s, 3.84, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  [ppm]= 156.73 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 155.95 ( $C_{\text{arOCH}_3}$ ), 149.27 ( $C_{\text{Pyridin}}$ ), 135.52 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 131.01 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 129.81 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 128.94 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 125.00 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 121.55 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 120.89 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 111.17 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 55.45(p; OCH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 186.10 (100)  
 $m/z$  (%) = 208.08 (57)

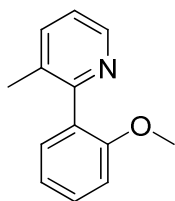
**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 5.6	186.0969	186.0913
[M + Na] <sup>+</sup>	+ 6.1	208.0794	208.0733

**IR:** 3051, 3003, 2938, 2835, 1581, 1493, 1460, 1422, 1301, 1238 1180, 1152, 1123, 1095, 1060, 1023, 940, 792, 752 cm<sup>-1</sup>.

**UV:**  $5.6 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 293 (2.88), 280 (2.87), 248 (3.01) nm.

## 5.4.8 2-(2-Methoxyphenyl)-3-methylpyridin (35)



Summenformel:  $C_{13}H_{13}NO$   
 Molmasse: 199.25 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
2-Brom-3-methylpyridin ( <b>40</b> )	172.02		184	1.070	1.1
2-Methoxyphenylboronsäure ( <b>39</b> )	151.96		151	0.994	1.0
Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)	1155.58		45	0.039	4mol%
gesättigte Kaliumcarbonatlösung		1			
Dioxan		10			

**Durchführung:**

Die 2-Methoxyphenylboronsäure (**39**), das Brompyridin (**40**) und der Palladium-Katalysator werden unter Argon in Dioxan gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt. Durch das Gemisch wird zehn Minuten lang Argon geleitet und anschließend für 20 Stunden bei 88 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Anschluss säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1).

**Habitus:** gelbe, hochviskose Substanz

**Ausbeute:** 77 mg (0.39 mmol; 39%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.60

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  [ppm]= 7.74 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 7.59-7.58 (m, 2 H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 7.37-7.34 (m, 1 H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 7.09-7.06 (m, 2 H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 6.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 3.84 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 3 H, PhCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 $\delta$  [ppm]= 157.91 (q;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 156.85 (q;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 155.41 (q;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 135.74 (t;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 131.13 (t;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 129.60 (t;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 129.48 (q;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 122.01 (t;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 121.12 (t;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 121.02 (t;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 111.29 (t;  $C_{\text{Aryl}}$ ), 55.50 (p; OCH<sub>3</sub>), 24.67 (p; CH<sub>3</sub>).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 200.11 (100)

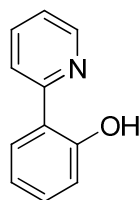
$m/z$  (%) = 222.11 (27)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 4.6	200.1116	200.1070
[M + Na] <sup>+</sup>	+ 4.6	222.0935	222.0889

**IR:** 3057, 2938, 2835, 1574, 1492, 1462, 1292, 1269, 1242, 1161, 1123, 1093, 1024, 870, 800, 750 cm<sup>-1</sup>.

**UV:** 5.6 · 10<sup>-5</sup> mol/L in Dichlormethan:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ) = 290 (2.97), 285 (2.97), 249 (3.01) nm.

5.4.9 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**7**)Summenformel:  $C_{11}H_9NO$ 

Molmasse: 171.20 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
2-Brompyridin ( <b>37</b> )	158.00		85	0.538	1.0
2-Hydroxyphenyl- boronsäure ( <b>38</b> )	137.93		71	0.515	1.0
Tetrakis(triphenylphosphin)- palladium(0)	1155.58		25	0.0216	4mol%
gesättigte Kaliumcarbonat- lösung		0.5			
Dioxan		5			

**Durchführung:**

Die Boronsäure **38**, das 2-Brompyridin (**37**) und der Palladium-Katalysator werden unter Argon in Dioxan gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt. Durch das Gemisch wird zehn Minuten lang Argon geleitet und anschließend für 20 Stunden bei 88 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Anschluss säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1).

**Habitus:** gelbe, hochviskose Substanz**Ausbeute:** 45 mg (0.263 mmol; 51%)

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.44

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm]= 14.46 (bs, 1 H, OH), 8.50 (d,  $^3J_{H,H} = 5.0$  Hz, 1 H,  $H_{Aryl}$ ), 7.91 (d,  $^3J_{H,H} = 8.4$  Hz, 1 H,  $H_{Aryl}$ ), 7.84-7.79 (m, 2 H,  $H_{Aryl}$ ), 7.33-7.30 (m, 1 H,  $H_{Aryl}$ ), 7.25-7.22 (m, 1 H,  $H_{Aryl}$ ), 7.05 (d,  $^3J_{H,H} = 8.4$  Hz, 1 H,  $H_{Aryl}$ ), 6.93-6.90 (m, 1 H,  $H_{Aryl}$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm]= 159.87 (q;  $C_{Aryl}$ ), 157.74 (q;  $C_{Aryl}$ ), 145.70 (t;  $C_{Aryl}$ ), 137.72 (t;  $C_{Aryl}$ ), 131.44 (t;  $C_{Aryl}$ ), 126.04 (t;  $C_{Aryl}$ ), 121.45 (t;  $C_{Aryl}$ ), 118.98 (t;  $C_{Aryl}$ ), 118.75 (t;  $C_{Aryl}$ ), 118.72 (q;  $C_{Aryl}$ ), 118.53 (t;  $C_{Aryl}$ ).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 172.08 (100)

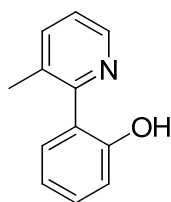
ESI- (480 eV)  $m/z$  (%) = 170.06 (10)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
[M + H] <sup>+</sup>	+ 4.4	172.0801	172.0757
ESI- (480 eV)			
[M - H] <sup>-</sup>	+ 4.9	170.0649	170.0600

**IR:** 2485, 2328, 2100, 1591, 1501, 1476, 1429, 1397, 1303, 1269, 1242, 1165, 1097, 1046, 1001, 884, 833, 792, 748 cm<sup>-1</sup>.

**UV:**  $5.6 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ): 320 (2.87), 289 (2.76), 257 (3.04) nm.

5.4.10 2-(2-Hydroxyphenyl)-3-methylpyridin (**36**)Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO

Molmasse: 185.22 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
2-(2-Methoxyphenyl)-3-methylpyridin ( <b>35</b> )	199.25		36	0.181	1.0
Bortribromid (1 M in Dichlormethan)		0.6		0.600	3.3
Dichlormethan		2			

**Durchführung:**

Das Methoxypyridinderivat **35** wird in Dichlormethan gelöst und auf -70 °C abgekühlt. Anschließend wird die Lösung mit Bortribromid in Dichlormethan versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Wasser gewaschen. Im Anschluss wird die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**Ausbeute:** 32 mg (0.173 mmol, 95%)**Habitus:** gelbe, hochviskose Substanz**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]= 14.72 (bs, 1 H, OH), 7.86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>Aryl</sub>), 7.74-7.73 (m, 2 H, H<sub>Aryl</sub>), 7.32-7.28 (m, 1 H, H<sub>Aryl</sub>), 7.11-7.09 (m, 1 H, H<sub>Aryl</sub>), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 1 H, H<sub>Aryl</sub>), 6.92-6.89 (m, 1 H, H<sub>Aryl</sub>), 2.62 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm]= 165.99 (q;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 157.13 (q;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 154.95 (q;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 138.19 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 131.37 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 126.22 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 121.19 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 118.72 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 118.59 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 116.18 (t;  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 23.7 (p;  $\text{CH}_3$ ).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 186.09 (100)

ESI- (480 eV)  $m/z$  (%) = 184.08 (100)

**HR-MS:** ESI+ (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} + \text{H}]^+$	+ 5.1	186.0964	186.0913

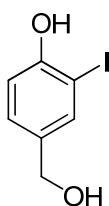
ESI- (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} - \text{H}]^-$	+ 4.7	184.0815	184.0768

**IR:** 3053, 2858, 2771, 2559, 2475, 2319, 1596, 1504, 1460, 1403, 1364, 1299, 1259, 1216, 1178, 1159, 1121, 1096, 1051, 989, 926, 883, 811, 746, 680  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV:**  $5.6 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan:  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ): 319 (2.83), 297 (2.79), 256 (2.92) nm.



5.4.11 4-(Hydroxymethyl)-2-iodphenol (**49**)

Summenformel:  $C_7H_7IO_2$   
 Molmasse: 250.03 g/mol

**Ansatz:**

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	eq
4-Hydroxybenzylalkohol ( <b>48</b> )	124.12		1.249	10.063	1.0
Kaliumiodid	166.00		1.705	10.271	1.0
Ammoniumpersulfat	228.20		5.913	25.911	2.6
Methanol		60			
Wasser		10			

**Durchführung:**

Der Benzylalkohol **48**, das Kaliumiodid und das Ammoniumpersulfat werden in einem Methanol/Wasser-Gemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Anschluss im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan/Essigsäureethylester 75:25).

**Ausbeute:** 447 mg (1.79 mmol, 95%)

**Habitus:** gelber Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm] = 7.68 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.23 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 6.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.40 (bs, 1 H, PhenylOH), 4.59 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (bs, 1 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

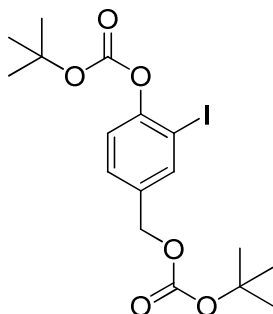
**MS:** ESI- (480 eV)  $m/z$  (%) = 248.95 (100)

**HR-MS:** ESI- (480 eV):

	$\Delta$ mmu	Masse (beob.)	Masse (ber.)
$[\text{M} - \text{H}]^-$	+ 5.3	248.9460	248.9407

Da die Synthese nicht zielführend war, wurde auf weitere Analytik verzichtet.

#### 5.4.12 2-Iod-4-(methyl-*tert*-butylcarbonat)-phenyl-*tert*-butylcarbonat (52)



Summenformel:  $C_{17}H_{23}IO_6$

Molmasse: 450.27 g/mol

#### Ansatz:

Substanz	M [g/mol]	V [mL]	m [mg]	n [mmol]	eq
4-(Hydroxymethyl)-2-iodphenol ( <b>49</b> )	250.03		447	1.788	
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	218.25		1245		
<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	122.17		50		
Triethylamin		1			
Dichlormethan		50			

#### Durchführung:

Das Diol **49** wird unter Argon in Dichlormethan gelöst und mit Di-*tert*-butyldicarbonat versetzt. Anschließend werden 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und Triethylamin zugegeben. Das Gemisch wird für zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan/ Essigsäureethylester 75:25).

**Ausbeute:** 267 mg (0.593 mmol, 33%)

**Habitus:** weißer Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $\delta$  [ppm]= 7.83 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.36 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 7.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 1 H,  $H_{\text{Phenyl}}$ ), 5.01 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 (s, 1 H,  $\text{PhO}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.48 (s, 1 H,  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**MS:** ESI+ (480 eV):  $m/z$  (%) = 473.03 (100)  $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Es wurde keine HR-MS aufgenommen!

Da die Synthese nicht zielführend war, wurde auf weitere Analytik verzichtet.

## 6 Literatur

- 1 a) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.  
b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines – Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- 2 E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72-196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- 3 Ausgewählte Beispiele zur ATP-Synthase: a) D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Biochemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.  
b) P. D. Boyer, *Nature* **1999**, *402*, 247-249.  
c) W. Junge, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 4735-4737.  
d) J. J. García-Trejo, E. Morales-Ríos, *J. Biol. Phys.* **2008**, *34*, 197-212.
- 4 Ausgewählte Beispiele für molekulare Schalter: a) Z. Zhou, C. Cao, Z. Yin, Q. Liu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1781-1784.  
b) C. Wang, D. Zhang, G. Zhang, J. Xiang, D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5680-5686.  
c) M. N. Chatterjee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4058-4073.  
d) B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.  
e) T. Avellini, H. Li, A. Coskun, G. Barin, A. Trabolsi, A. N. Basuray, S. K. Dey, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1643-1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1611-1615.  
f) G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2468-2471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2418-2421.
- 5 Ausgewählte Beispiele für molekulare Motoren: a) M. M. Pollard, M. Klok, D. Pijper, B. L. Feringa, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 718-729.  
b) D. Pijper, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17612-17613.  
c) S. P. Fletcher, F. Dumur, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *Science* **2005**, *310*, 80-82.  
d) B. L. Feringa, N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, *Nature* **1999**, *401*, 152-155.  
e) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504-513.

- f) G. T. Carroll, M. M. Pollard, R. van Delden, B. L. Feringa, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 97-101.
- g) T. Kudernac, N. Ruangsapapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, 479, 208-211.
- 6 Ausgewählte Beispiele für molekulare Shuttles: a) F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4124-4134.
- b) A. Rescifina, C. Zagni, D. Iannazo, P. Merino, *Curr. Org. Chem.* **2009**, 13, 448-481.
- c) S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2279-2294.
- d) S. Silvi, E. C. Constable, C. E. Housecroft, J. E. Beves, E. L. Dunphy, M. Tomasulo, F. M. Raymo, A. Credi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 178-185.
- e) P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131-5133.
- f) A. S. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11092-11093.
- g) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J.-F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177-180.
- h) R. Ballardini, V. Balzani, W. Dehaen, A. E. Dell'Erba, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 591-602.
- i) A. Trabolsi, A. C. Fahrenbach, S. K. Dey, A. I. Share, D. C. Friedman, S. Basu, T. B. Gasa, N. M. Khashab, S. Saha, I. Aprahamian, H. A. Khatib, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 871-873.
- j) C. M. Keaveney, D. A Leigh, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1242-1242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1222-1224.
- 7 G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6539-6543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6415-6418.
- 8 G. H. Christie, J. Kenner, *J. Chem. Soc.* **1922**, 121, 514-620.
- 9 F. Leroux, *ChemBioChem* **2004**, 5, 644-649.
- 10 G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5618-5626.
- 11 C. Wolf, W. A. König, C. Roussel, *Liebigs Ann.* **1995**, 781-786.

- 12 L. Meca, D. Řeha, Z. Havlas, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5677-5680.
- 13 a) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3691-3694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3635-3638.  
b) S. Ernst, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 13406-13416.
- 14 S. Zahn, W. Reckien, B. Kirchner, H. Staats, J. Matthey, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2572-2580.
- 15 a) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 357-361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 333-337.  
b) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, G. Mattersteig, S. Menzer, M. Montalti, F. M. Raymo, C. Ruffilli, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 985-994.
- 16 a) A. Trabolsi, M. Hmadeh, N. M. Khashab, D. C. Friedman, M. E. Belowich, N. Humbert, M. Elhabiri, H. A. Khatib, A.-M. Albrecht-Gary, J. F. Stoddart, *New J. Chem.* **2009**, 33, 254-263.  
b) C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, 289, 1172-1175.  
c) V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1924-1936.  
d) I. Aprahamian, W. R. Dichtel, T. Ikeda, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1287-1290.  
e) W.-Q. Deng, A. H. Flood, J. F. Stoddart, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15994-15995.  
f) T. D. Nguyen, Y. Liu, S. Saha, K. C.-F. Leung, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 626-634.  
g) J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steuerman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. Delonno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 261-279.

- h) C. Wang, D. Cao, A. C. Fahrenbach, L. Fang, M. A. Olson, D. C. Friedman, S. Basua, S. K. Dey, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 544-552.
- 17 G. Barin, A. Coskun, D. C. Friedman, M. A. Olson, M. T. Colvin, R. Carmielli, S. K. Dey, O. A. Bozdemir, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 213-222.
- 18 A. Joosten, Y. Trolez, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1802-1809.
- 19 a) S. Zahn, J. W. Canary, *Science* **2000**, 288, 1404-1407.  
b) J. Liang, J. W. Canary, *Chirality* **2011**, 23, 24-33.  
c) J. W. Canary, S. Mortezaei, J. Liang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5850-5860.
- 20 J. Zhang, J. W. Canary, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3907-3910.
- 21 a) C. Tepper, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8643-8647.  
b) C. Tepper, *Synthese redoxschaltbarer Systeme auf Biphenol-Basis*, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen **2009**.
- 22 a) C.-K. Koo, B. Lam, S.-K. Leung, M. H.-W. Lam, W.-Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16434-16435.  
b) D. A. Jayawardhana, M. K. Sengupta, D. M. M. Krishantha, J. Gupta, D. W. Armstrong, X. Guan, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 7692-7697.  
c) J. Wu, K. C.-F. Leung, D. Benítez, J.-Y. Han, S. J. Cantrill, L. Fang, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7580-7584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7470-7474.  
d) M. Muraoka, H. Irie, Y. Nakatsuji, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 2408-2413.  
e) F. Coutrot, C. Romuald, E. Busseron, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3741-3744.  
f) P. J. Kitson, A. D. C. Parenty, C. J. Richmond, D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2009**, 4067-4069.  
g) G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11792-11796.  
h) K.-W. Cheng, C.-C. Lai, P.-T. Chiang, S.-H. Chiu, *Chem. Commun.* **2006**, 2854-2856.  
i) C. Dolain, V. Maurizot, I. Huc, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2844-2846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2738-2740.

- j) I. M. Jones, H. Lingard, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12777-12779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12569-12571.
- k) J. Leblond, H. Gao, A. Petitjean, J.-C. Leroux, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8544-8545.
- 23 R. A. Bissel, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133-137.
- 24 a) M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1991-1994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1904-1907.  
b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, M.-V. Martínez-Díaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, David J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11932-11942.  
c) S. Garaud, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 2145-2152.
- 25 a) J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 303, 1845-1849.  
b) J. D. Badjić, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1489-1499.
- 26 V. Blanco, A. Carlone, K. D. Hänni, D. A. Leigh, B. Lewandowski, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5256-5259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5166-5169.
- 27 a) S. M. Landge, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18269-8271.  
b) S. M. Landge, E. Tkatchouk, D. Benítez, D. A. Lanfranchi, M. Elhabiri, W. A. Goddard III, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9812-9823.  
c) X. Su, I. Aprahamian, *Org. Lett.* **2011**, 13, 30-33.  
d) X. Su, T. Lessing, I. Aprahamian, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 872-876.
- 28 M. Suresh, D. A. Jose, A. Das, *Org. Lett.* **2007**, 9, 441-444.
- 29 Q. Zhu-Ohlbach, R. Gleiter, F. Rominger, H.-L. Schmidt, T. Reda, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2409-2416.
- 30 a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831-847.



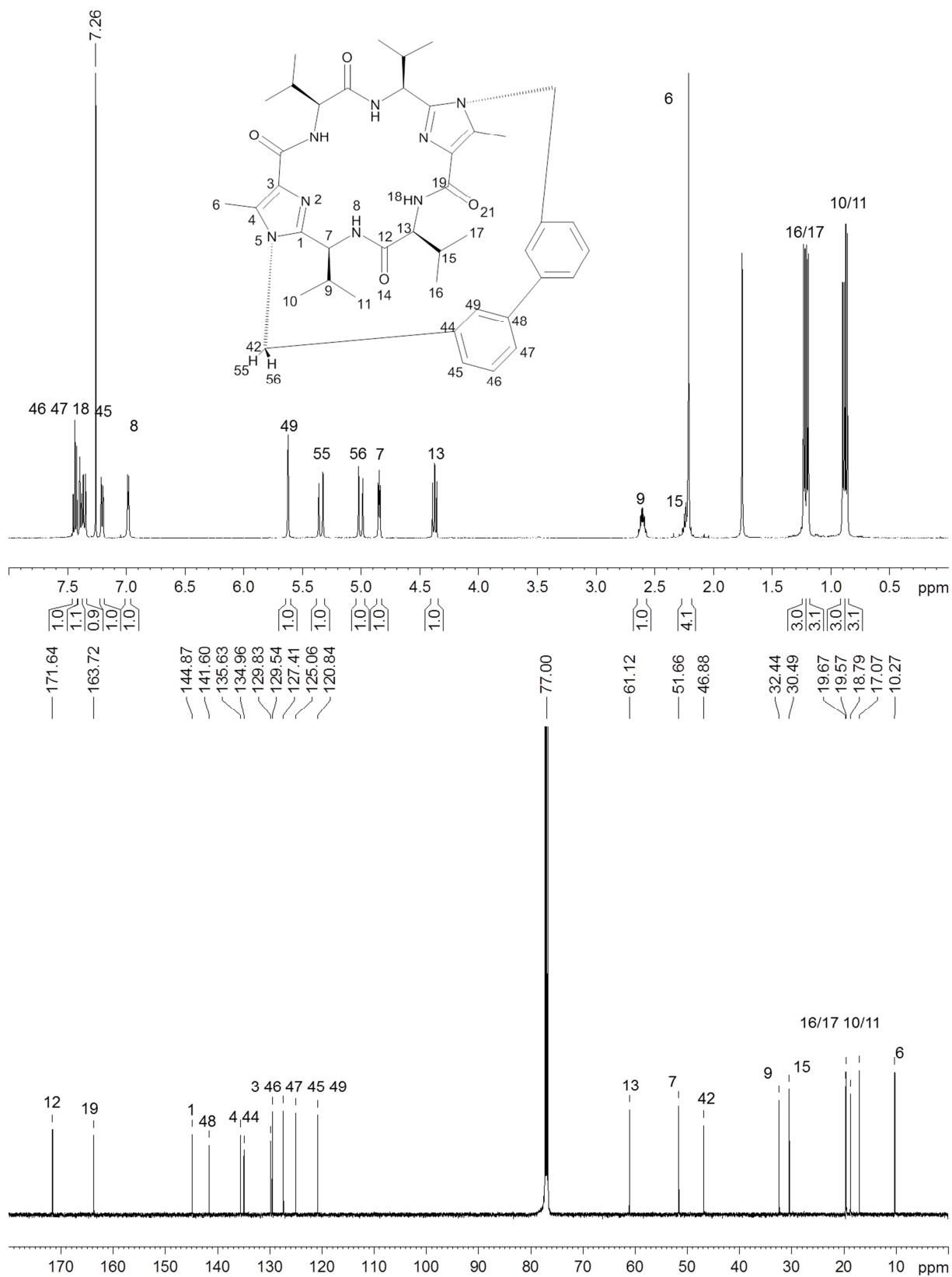
- b) J. H. Zagal, P. Herrera, *Electrochimica Acta* **1985**, 30, 449-454.
- 31 G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9474-9477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 122, 9474-9477.
- 32 a) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4476-4479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4397-4399.
- b) G. Haberhauer, T. Oeser, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6718-6726.
- c) E. Ziegler; *Prädeterminierung Von Konfigurationen mittels peptidhaltiger Macrozyklen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2010**.
- d) M. Schnopp, *Synthese pseudopeptidischer chiraler Plattformen als Rezeptoren für kleine Moleküle*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2008**.
- 33 All calculations were performed with "Gaussian 03" package, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- 34 a) J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7748-7751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7612-7615.

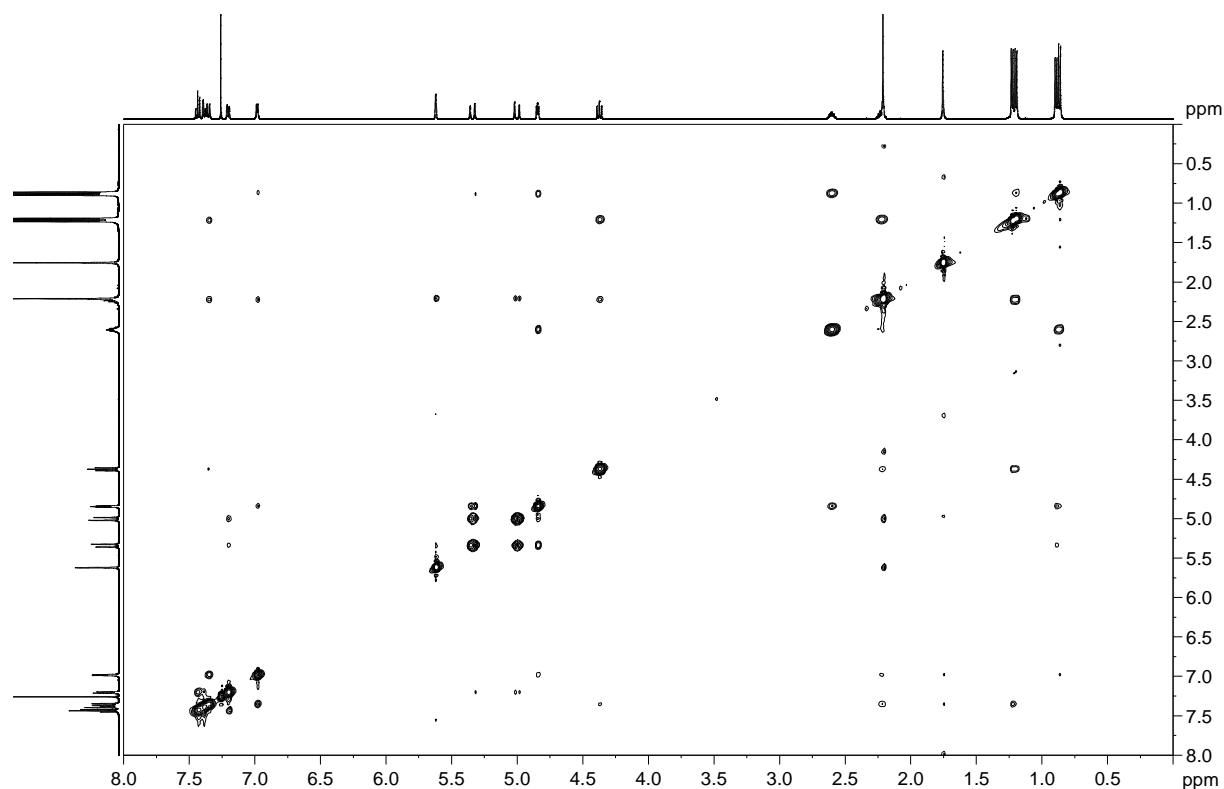
- b) J. Ballmann, M. G. G. Fuchs, S. Dechert, M. John, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 90-99.
- c) M. Hatano, T. Maki, K. Moriyama, M. Arinobe, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16858-16860.
- d) B. László, C. Kürti, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*; Elsevier Academic Press Burlington-San Diego-London **2005**.
- e) M. Burns, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6347-6353.
- 35 C. Tepper, G. Haberhauer, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 977-985.
- 36 C. W. Holzapfel, D. Bradley, G. Williams, *Tetrahedron* **1995**, 51, 8555-8564.
- 37 S. M. Hubig, W. Jung, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6233-6244.

## 7 Anhang

### 7.1 NMR-Anhang

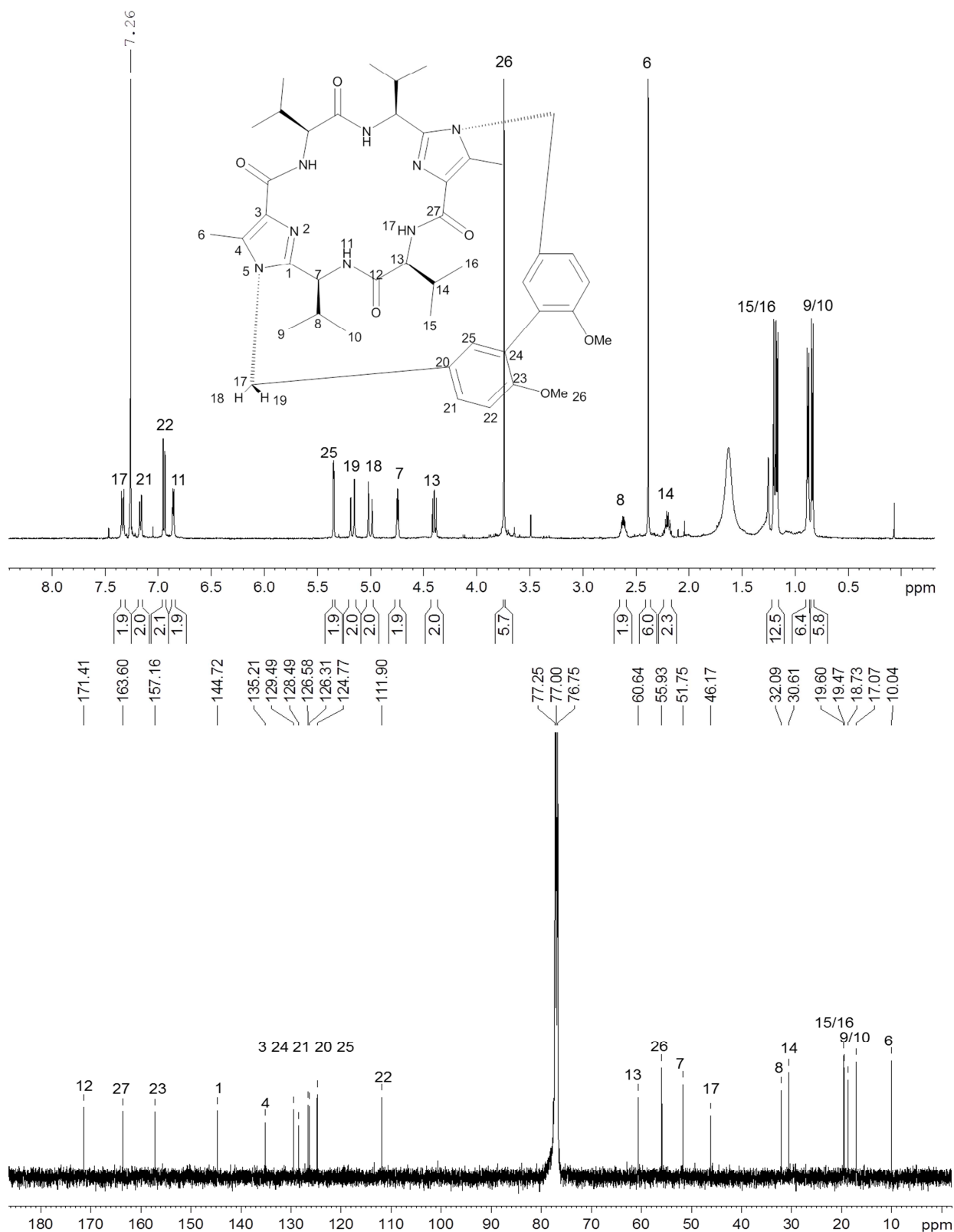
Biphenylsystem (*P*)-**2**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 125 MHz)

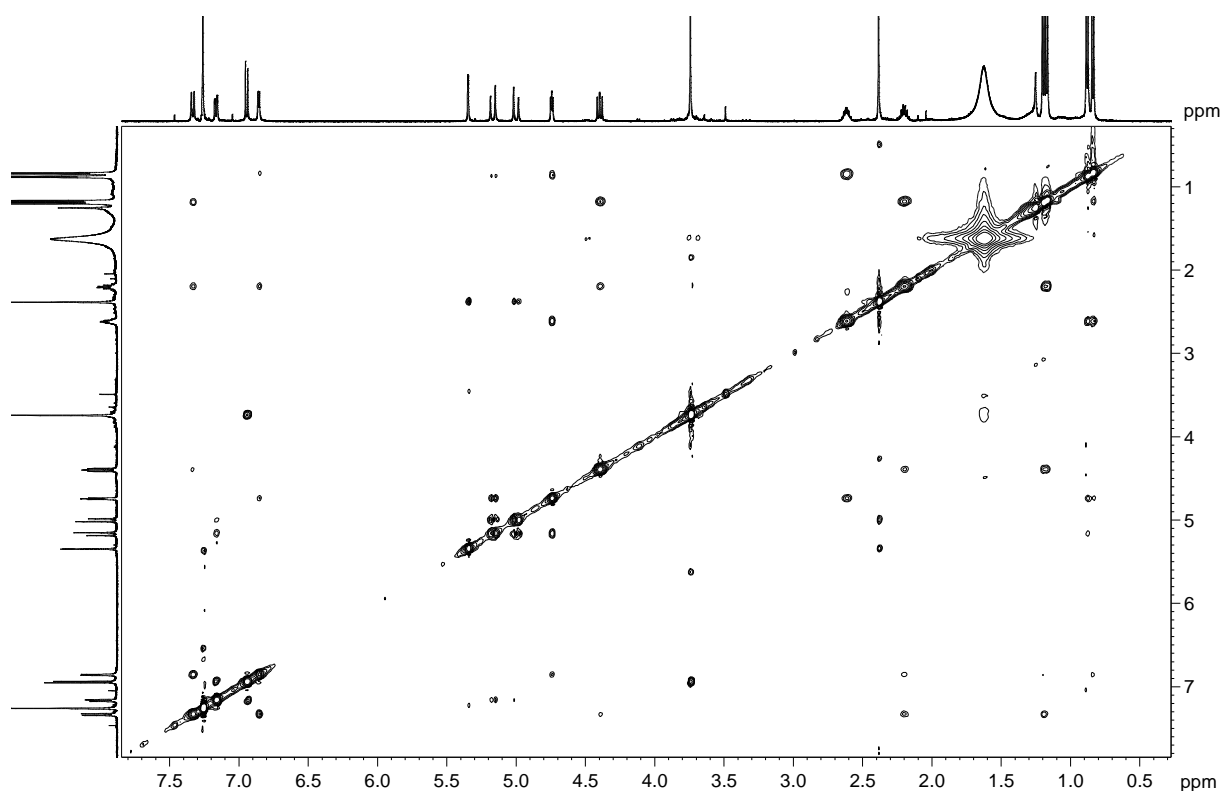


Biphenylsystem (*P*)-2 NOESY-Spektrum CDCl<sub>3</sub>Tabelle 10: Berechnete Abstände der Protonen des Biphenylsystems (*P*)-2.

Protonen	NOESY [Å]	Protonen	NOESY [Å]
45/46	2.327 <sup>Ref</sup>	49/7	3.679
18/8	2.378	49/56	3.496
47/49	3.785	55/7	2.334
45/49	4.546	55/56	2.051
8/49	4.303	49/6	2.681
45/55	2.962	56/6	2.659
45/56	2.828	55/6	4.175
8/7	2.914	13/15	2.662
18/13	3.053	55/9	3.476
8/13	3.809	7/9	2.390
18/15	2.603	13/16,17	2.360
18/16,17	2.630	55/10,11	2.898
45/6	4.175	56/10,11	4.223
8/9	3.583	7/10,11	2.602
8/15	2.794	9/16,17	3.496
8/16,17	3.274	15/16,17	2.126
8/11,12	3.035	9/10,11	2.139
49/55	3.241	15/10,11	3.337

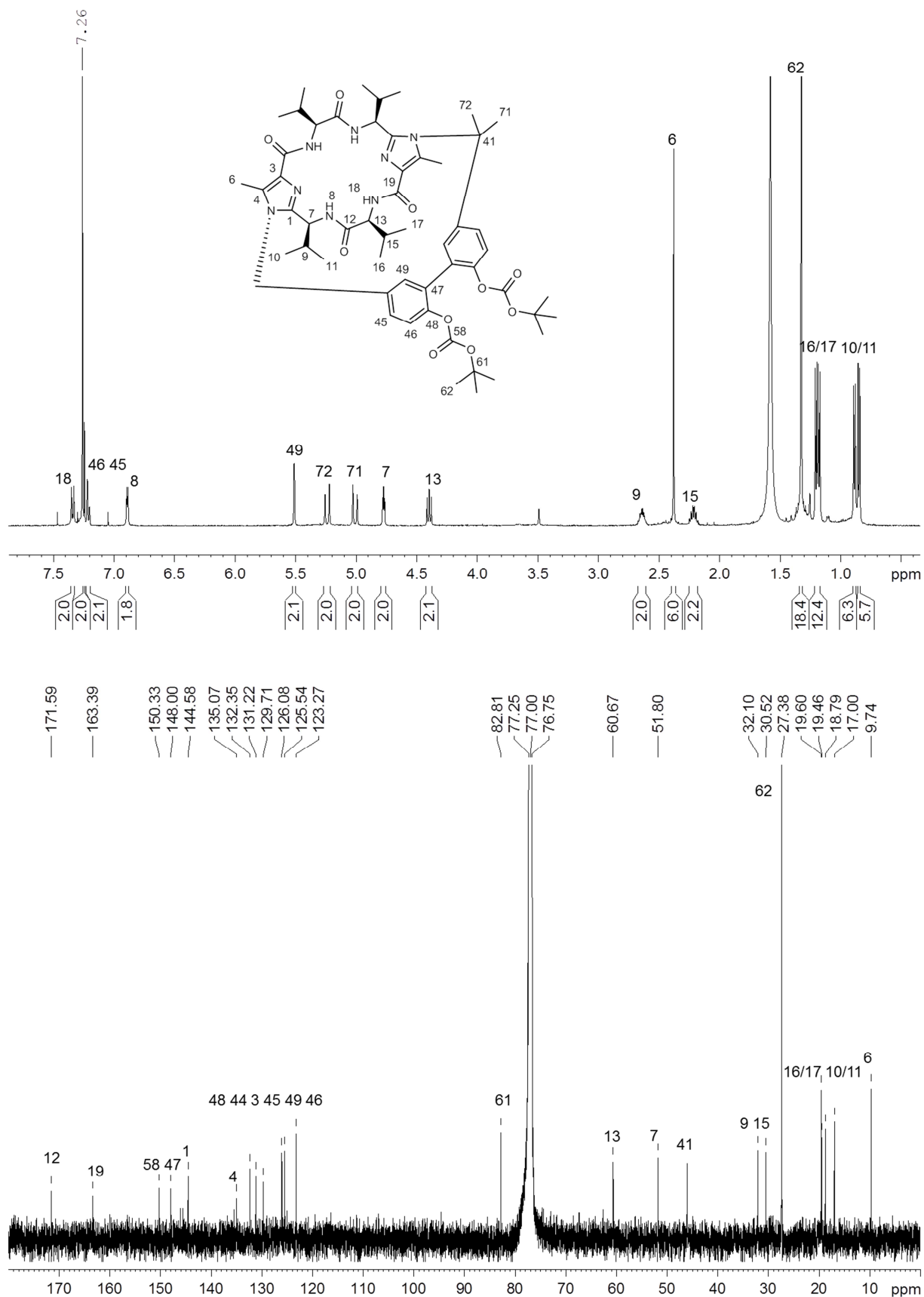
Dimethoxybiphenylsystem (*P*)-**3**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 125 MHz)

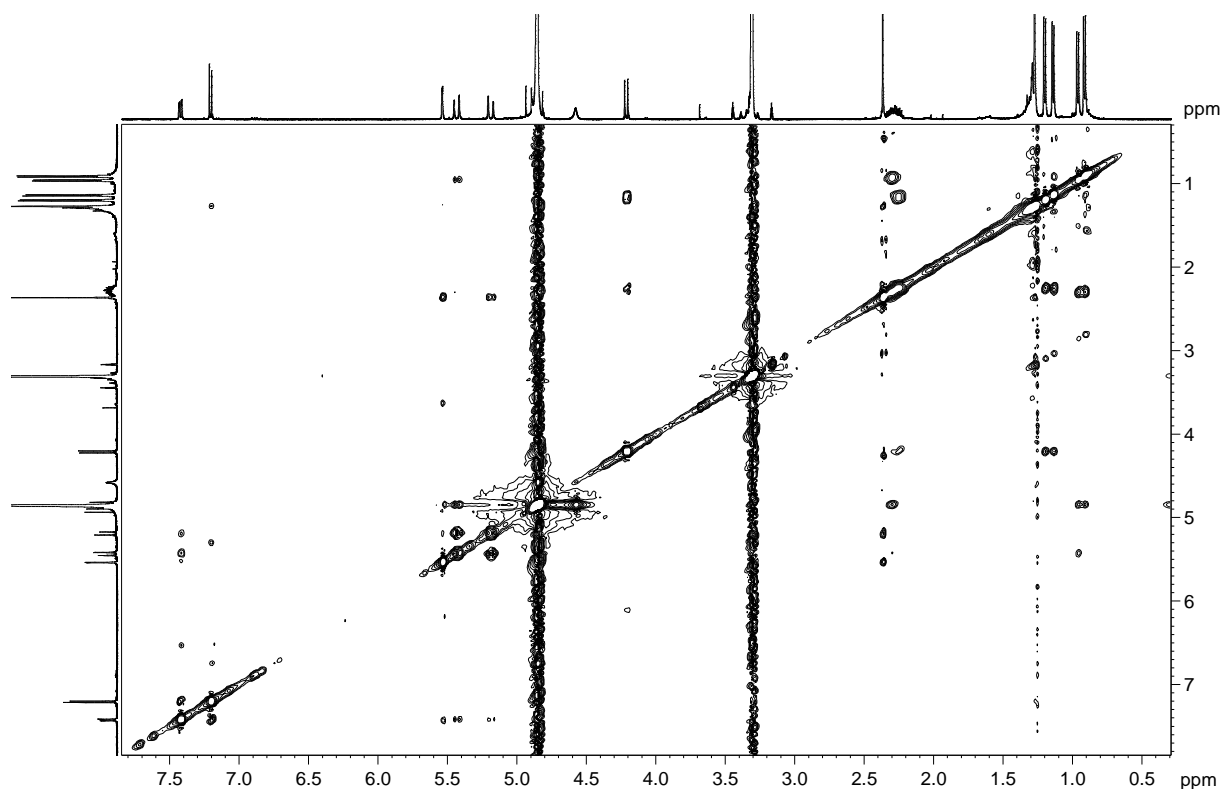


Dimethoxybiphenylsystem (*P*)-3 NOESY-Spektrum CDCl<sub>3</sub>**Tabelle 11:** Berechnete Abstände der Protonen des Dimethoxybiphenylsystems (*P*)-3.

Protonen	NOESY [Å]	Protonen	NOESY [Å]
21/22	2.450 <sup>Ref</sup>	7/19	2.527
17/11	2.499	18/19	2.298
18/21	2.823	6/25	2.656
18/21	3.079	6/18	2.709
13/17	3.267	6/21	---
14/17	2.807	7/8	2.491
15;16/17	2.775	13/14	2.716
7/11	3.141	9/19	3.091
22/26	2.226	7/9;10	2.706
11/14	2.944	13/15;16	2.369
11/15;16	3.681	8/9;10	2.215
9;10/11	3.367	8/15;16	3.429
18/25	3.667	14/15;16	2.168
19/25	---		

Dibocbiphenylsystem (*P*)-**25**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 125 MHz)

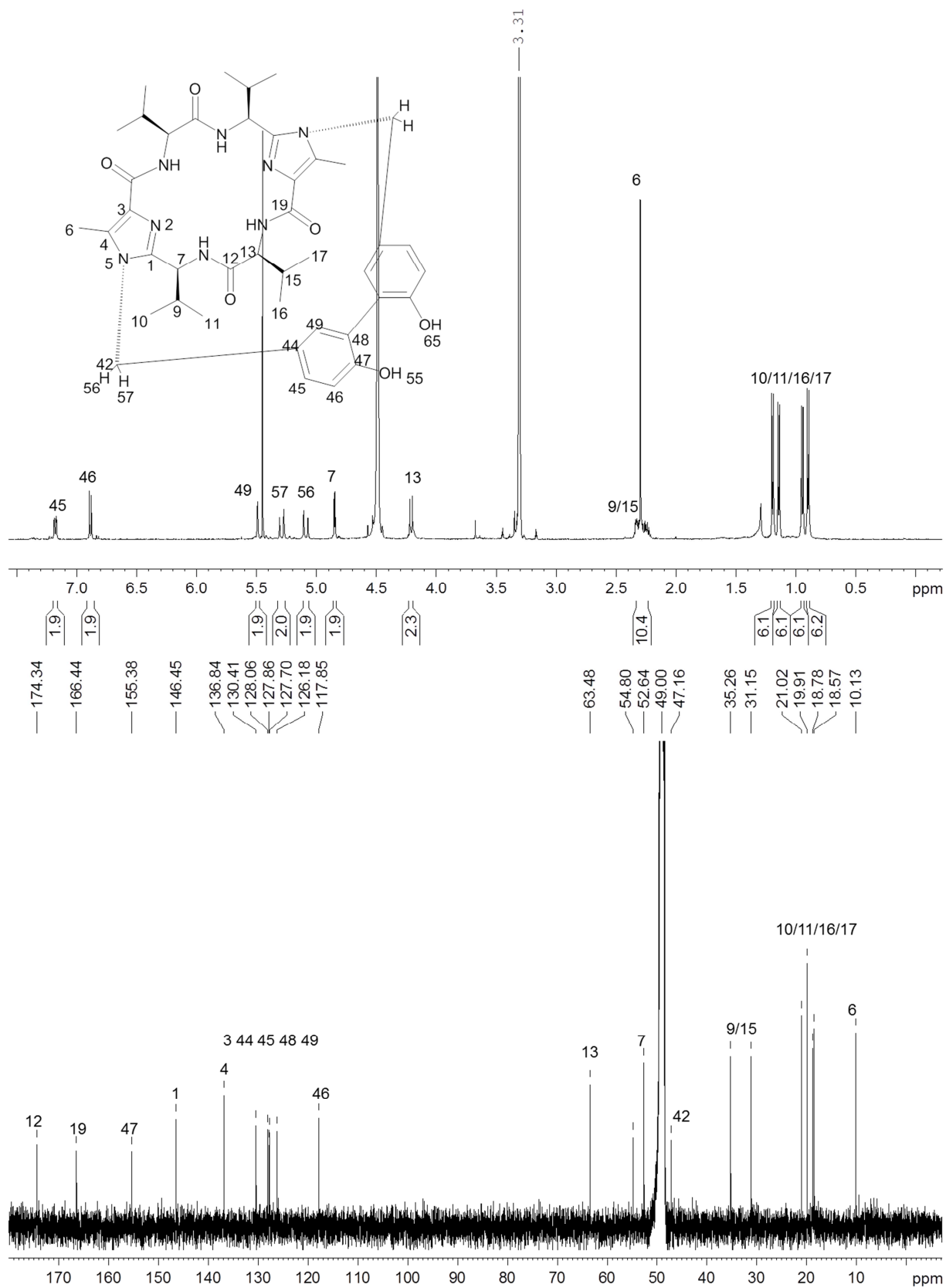


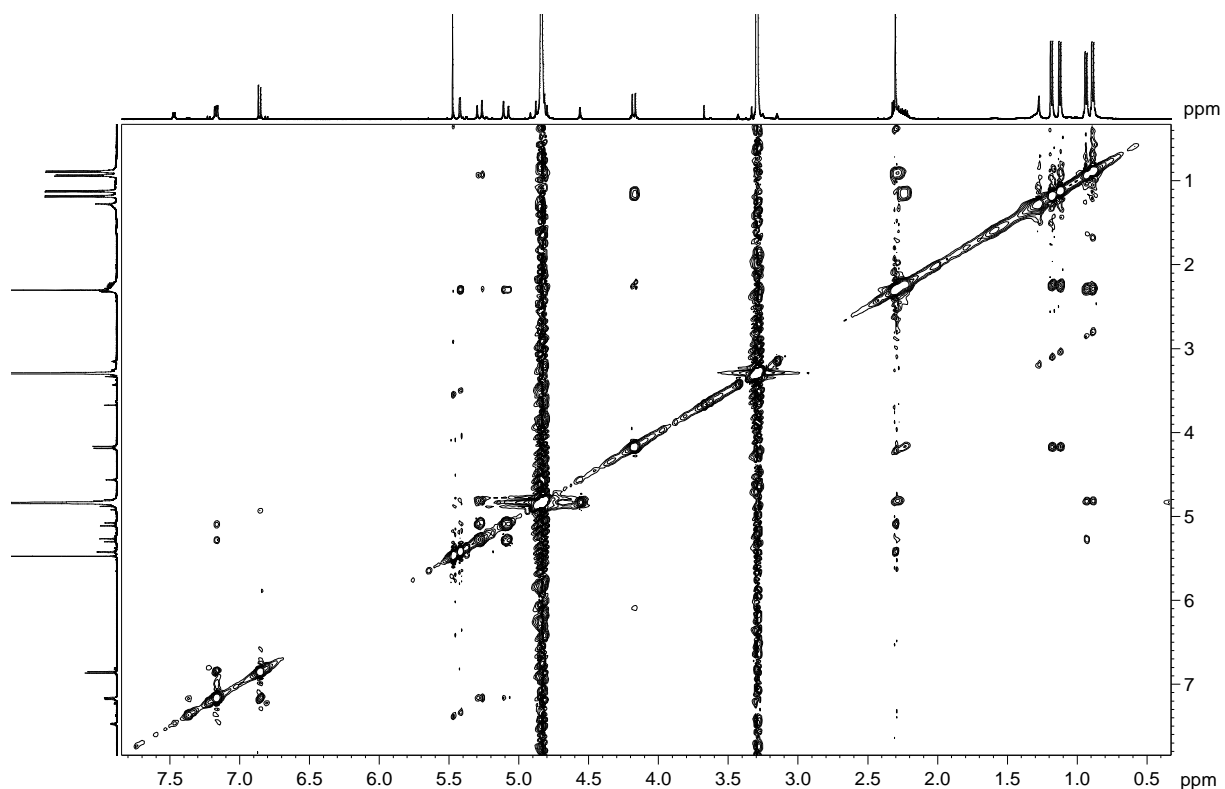
Dibocbiphenylsystem (*P*)-25 NOESY-Spektrum in MeODTabelle 12: Berechnete Abstände der Protonen des Dibocbiphenylsystems (*P*)-25.

Protonen	NOESY [Å]	Protonen	NOESY [Å]
45/46	2.450 <sup>Ref</sup>	49/6	2.489
45/72	2.710	71/6	2.659
45/71	3.015	72/10,11	2.933
46/62	3.289	13/15	2.863
49/71	3.781	13/16,17	2.197
72/71	2.226	6/62	2.843
49/7	3.010	15/16,17	1.986
72/7	2.356	9/10,11	1.980



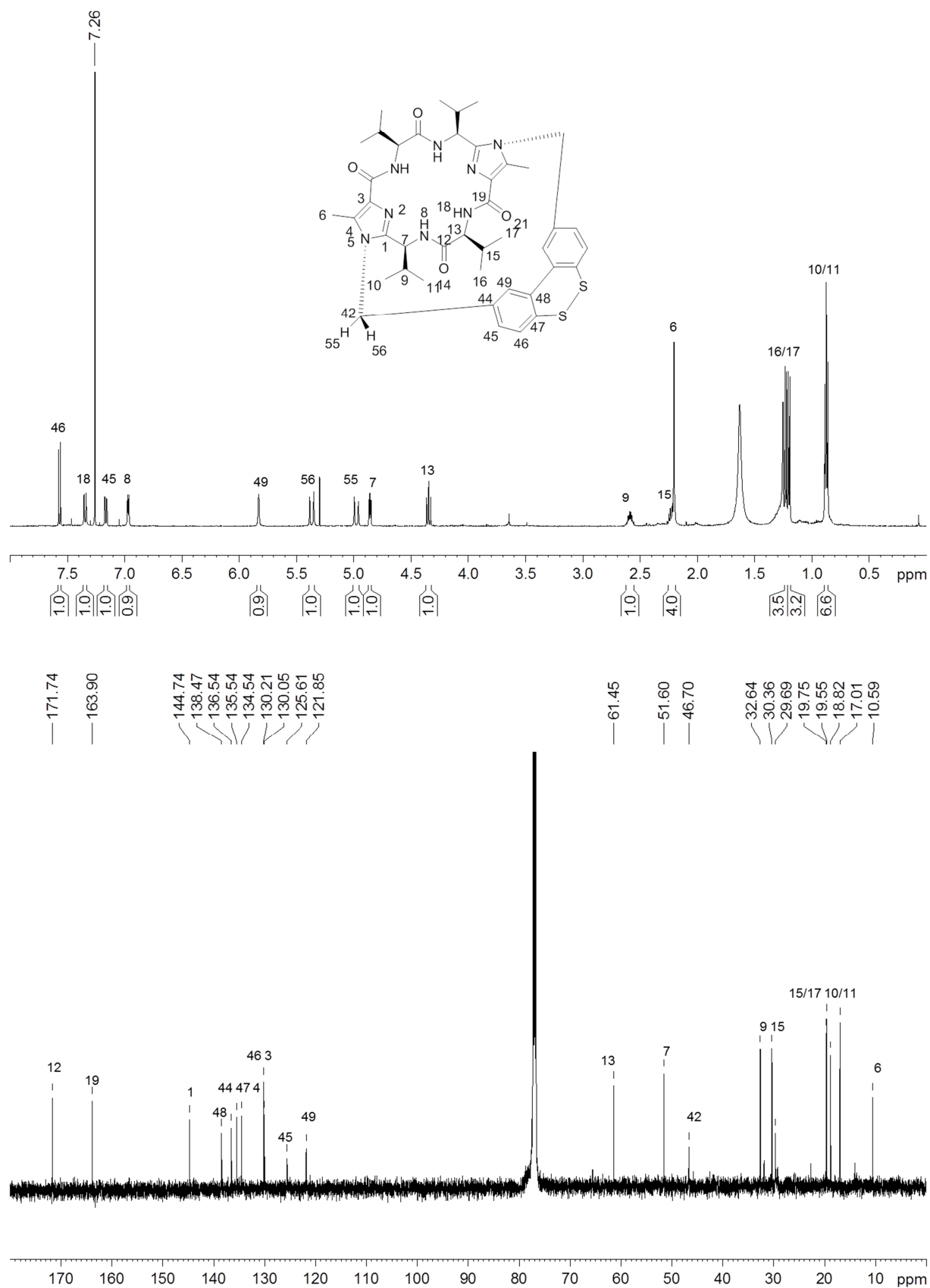
Dihydroxybiphenylsystem (*P*)-4  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in MeOD (500 MHz, 125 MHz)

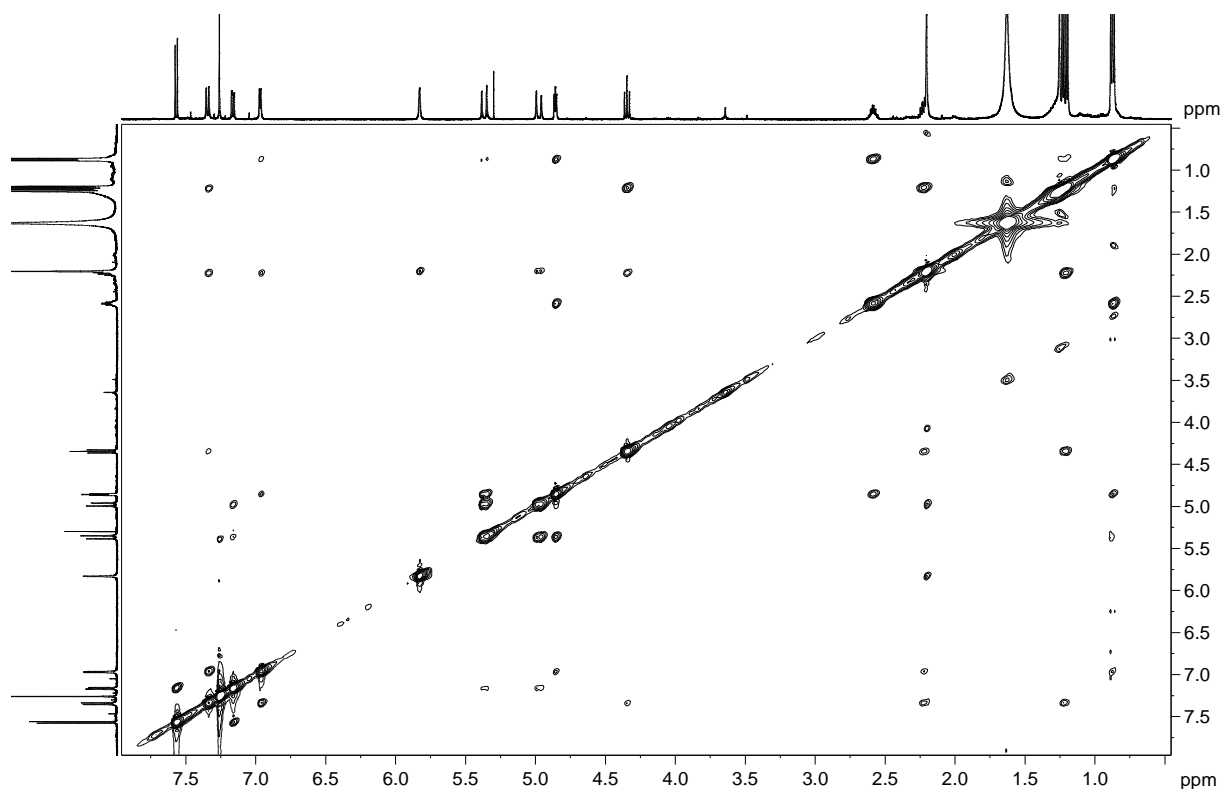


Dihydroxybiphenylsystem (*P*)-4 NOESY-Spektrum in MeODTabelle 13: Berechnete Abstände der Protonen des Dihydroxybiphenylsystems (*P*)-4.

Protonen	NOESY [Å]	Protonen	NOESY [Å]
45/46	2.450 <sup>Ref</sup>	57/10/11	3.049
45/57	2.300	13/16/17	2.112
45/56	3.137	13/15	3.142
57/7	2.395	7/15/10/11	2.029
57/56	2.172	7/15/16/17	2.006
49/6	2.595	49/57	---
56/6	2.666		

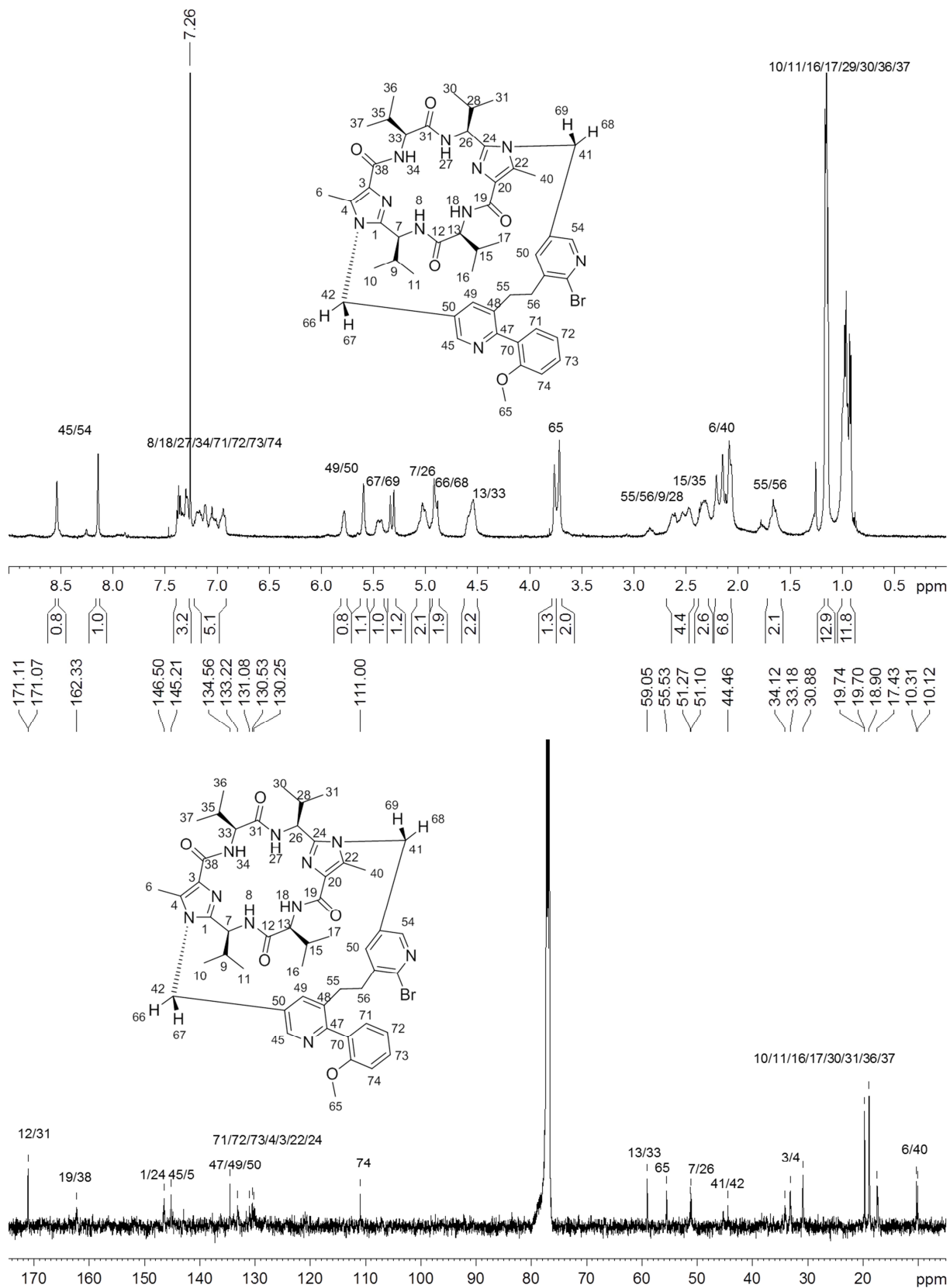
Disulfidsystem (*P*)-**26**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 125 MHz)



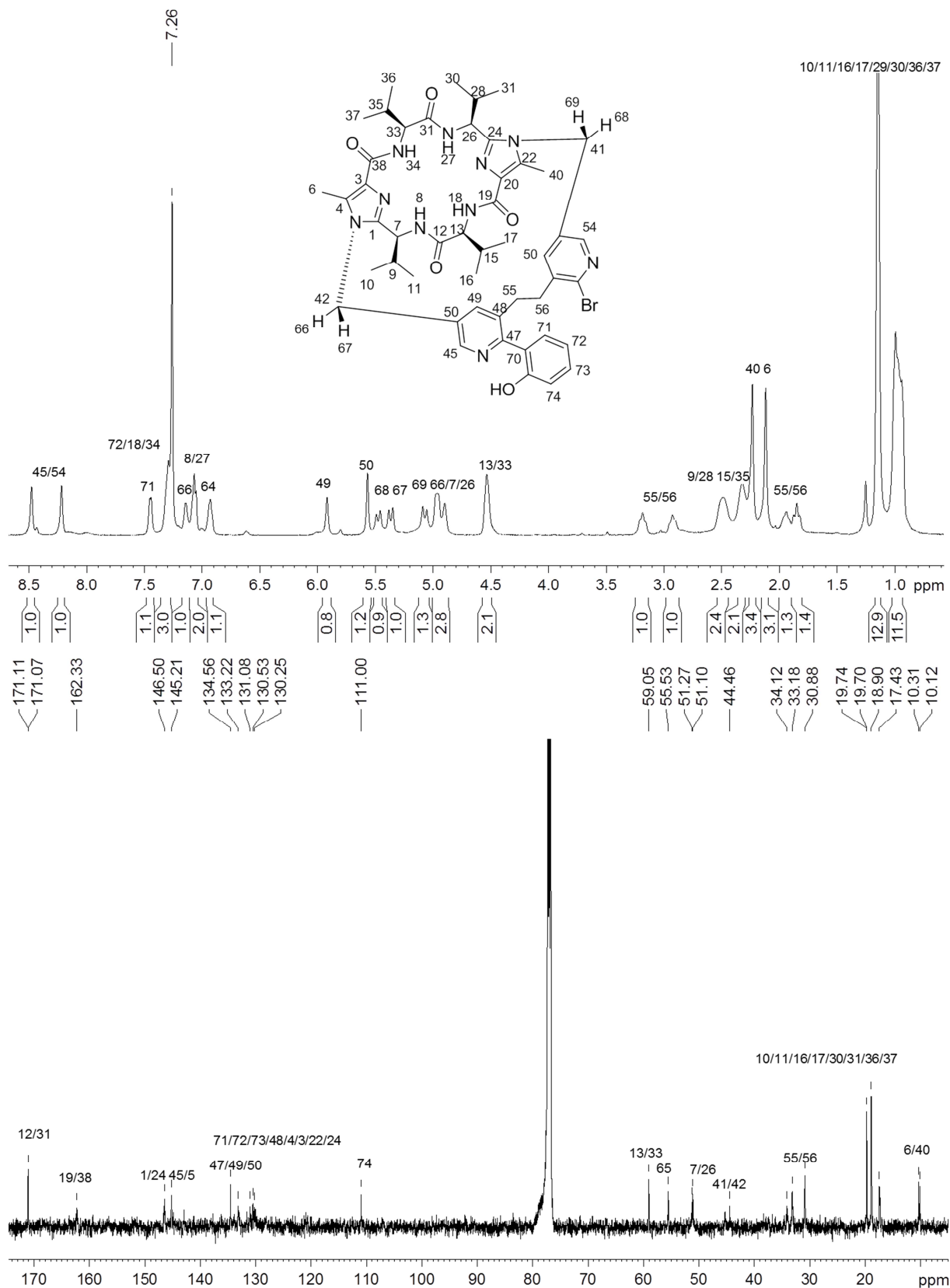
Disulfidsystem (*P*)-**26** NOESY-SpektrumTabelle 14: Berechnete Abstände der Protonen des Disulfidsystems (*P*)-**26**.

Protonen	NOESY [Å]	Protonen	NOESY [Å]
45/46	2.450 <sup>Ref</sup>	55/56	2.097
18/8	2.469	7/9	2.393
45/56	2.941	49/6	2.669
45/55	2.785	55/6	2.573
7/8	2.925	13/15	2.564
13/18	2.928	10,11/56	2.928
8/15	2.890	7/10,11	2.556
18/15	2.583	13/16,17	2.327
16,17/18	2.613	15/16,17	2.132
8/10,11	2.708	9/10,11	2.119
7/56	2.323	10,11/16,17	2.806

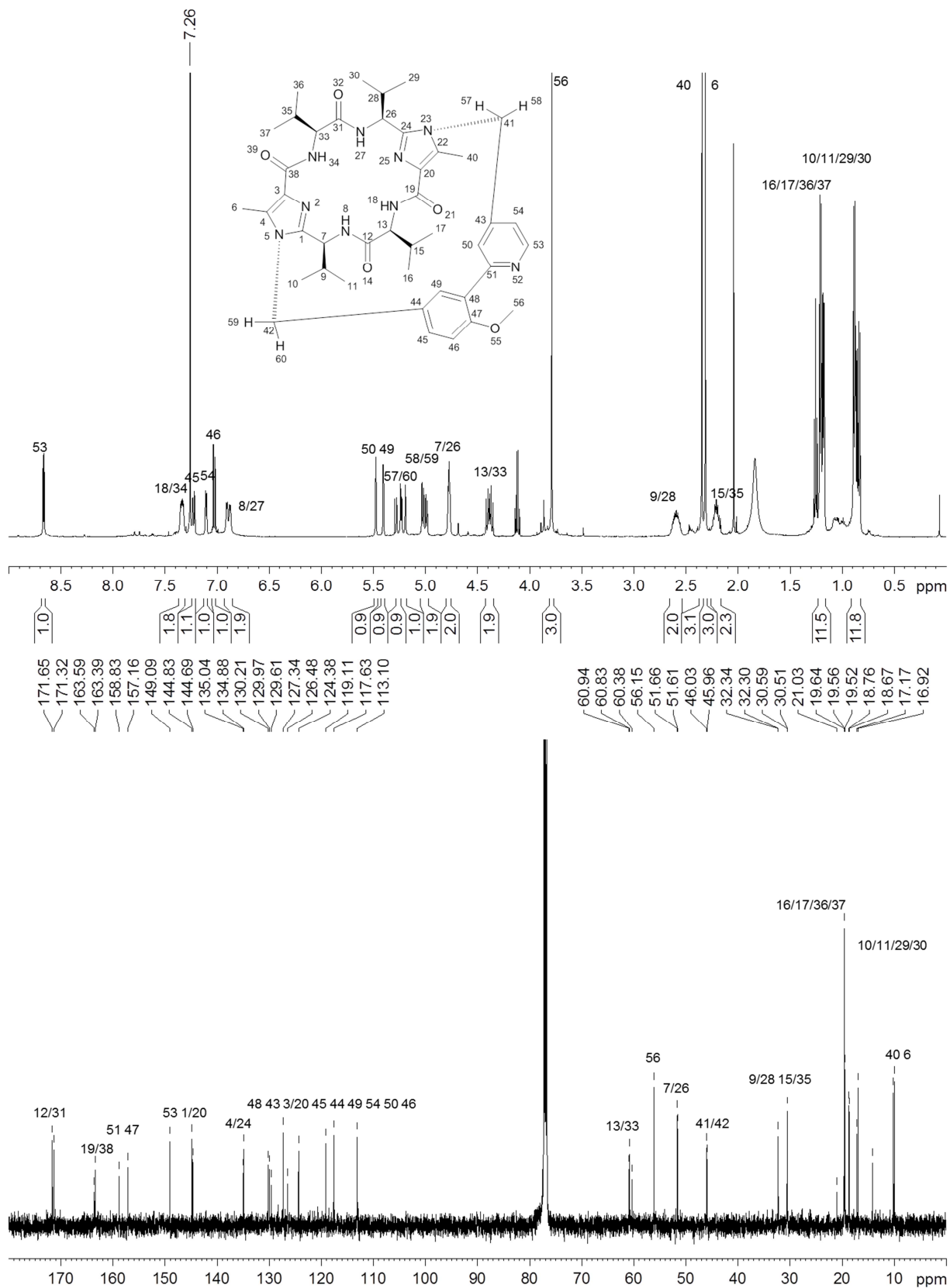
Methoxyphenylpyridinsystem **41**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 125 MHz)



Hydroxyphenylpyridinsystem **9**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 125 MHz)



Methoxyphenylpyridinsystem (*P*)-**47**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 125 MHz)



## Methoxyphenylpyridinsystem (P)-47 NOESY-Spektrum

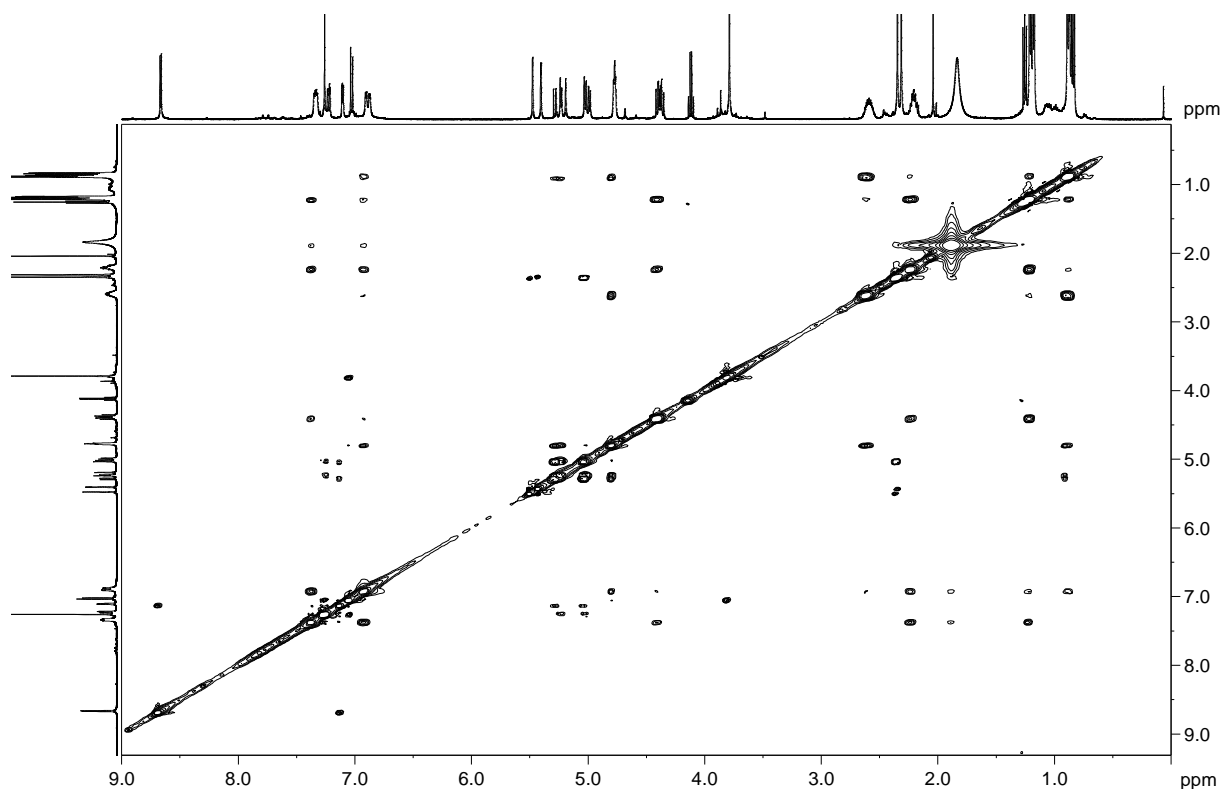


Tabelle 15: Berechnete Abstände der Protonen des Methoxyphenylpyridinsystems (P)-47.

Protonen	NOESY [Å]		Protonen	NOESY [Å]
45/46	2.450 <sup>Ref</sup>		50/49	2.590
53/54	2.296		50/26	4.594
18,34/16,17,36,37	2.274		49/6	2.614
18,34/15,35	2.240		49/7	3.916
18,34/13,33	2.521		57,60/10,11,29,30	2.455
18,34/8,27	1.989		57,60/9,28	3.110
45/59	2.920		57,60/7,26	2.006
45/60	2.702		57,60/58,59	1.791
54/58	2.837		58,59/6,40	2.236
54/57	2.853		7,26/10,11,29,30	2.222
46/56	2.147		7,26/9,28	2.047
8,27/10,11,29,30	2.491		13,33/16,17,36,37	1.929
8,27/H16,17,36,37	2.721		13,33/15,35	2.181
8,27/15,35	2.329		9,28/10,11,29,30	1.743
8,27/9,28	3.191		9,28/16,17,36,37	2.759
8,27/13,33	3.112		15,35/10,11,29,30	2.817
8,27/7,26	2.530		15,35/16,17,36,37	1.734
50/40	2.650			



## 7.2 Röntgenstrukturanalyse

### Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Biphenylsystems 2

Table 1. Crystal data and structure refinement for hab\_1061e.

Identification code	hab_1061e
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>54</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> * 2 (H <sub>2</sub> O)
Formula weight	770.96 Da
Density (calculated)	1.219 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1656
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.38 x 0.32 x 0.22 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.3904(3) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 22.7835(7) Å <i>β</i> = 98.8910(10)° <i>c</i> = 17.9678(5) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	4202.4(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	47793
Cell measurement theta min/max	2.31° to 27.14°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.45° to 27.18°
Completeness to theta = 27.18°	98.4 %
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.083 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.57
<i>R</i> ( <i>merge</i> ) before/after correction	0.1045/ 0.0475
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>

Reflections collected	80462
Independent reflections	15010 [ $R(\text{int}) = 0.0363$ ]
Data / restraints / parameters	13379 / 1 / 1033
Goodness-of-fit on $F^2$	1.030
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0459 \cdot P)^2 + 2.1071 \cdot P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0416$ , $wR2 = 0.0952$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0505$ , $wR2 = 0.1002$
Absolute structure parameter	0.5(6) Absolute configuration could not been established by anomalous dispersion effects in diffraction measurements on the crystal. The enantiomer has been assigned by reference to an unchanging chiral centre in the synthetic procedure.
Absolute structure details	H. D. Flack , <i>Acta Cryst.</i> <b>1983</b> , A39, 876-881.
Largest diff. peak and hole	0.931 and -0.249 eÅ <sup>-3</sup> The difference density map indicates a partially occupied water molecule which could not be resolved, SOF <0.1
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. Hydrogen atom positions of water molecules taken from a Fourier-map and also refined as riding group with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding oxygen atoms. Hydrogen atom positions of nitrogen taken from a Fourier-map and refined xyz free with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the

corresponding nitrogen atoms.

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hab\_1061e.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	11477(2)	6062(1)	4703(1)	23(1)
O(2)	9307(2)	7341(1)	4538(1)	28(1)
O(3)	4226(2)	5105(1)	1687(1)	33(1)
O(4)	6665(2)	3883(1)	1710(1)	25(1)
N(1)	9978(2)	4346(1)	4117(1)	19(1)
N(2)	9826(2)	5073(1)	3290(1)	18(1)
N(3)	10458(2)	6255(1)	3512(1)	20(1)
N(4)	8123(2)	6910(1)	3516(1)	21(1)
N(5)	4993(2)	6195(1)	3651(1)	21(1)
N(6)	6305(2)	6166(1)	2789(1)	22(1)
N(7)	6338(2)	5362(1)	1644(1)	20(1)
N(8)	8305(2)	4503(1)	2167(1)	19(1)
C(1)	9556(2)	4523(1)	3389(1)	20(1)
C(2)	10560(2)	4828(1)	4503(1)	19(1)
C(3)	10453(2)	5269(1)	3985(1)	18(1)
C(4)	10846(2)	5888(1)	4104(1)	18(1)
C(5)	10476(2)	6886(1)	3625(1)	18(1)
C(6)	9243(2)	7071(1)	3946(1)	21(1)
C(7)	6854(2)	6932(1)	3770(1)	24(1)
C(8)	6099(2)	6409(1)	3419(1)	21(1)
C(9)	4450(2)	5794(1)	3120(1)	22(1)
C(10)	5272(2)	5785(1)	2588(1)	22(1)
C(11)	5221(2)	5394(1)	1934(1)	22(1)
C(12)	6647(2)	4868(1)	1189(1)	17(1)
C(13)	7195(2)	4368(1)	1712(1)	19(1)
C(14)	8964(2)	4119(1)	2763(1)	20(1)
C(15)	10022(2)	3737(1)	2482(1)	25(1)
C(16)	9420(3)	3248(1)	1955(2)	35(1)
C(17)	10973(3)	4105(1)	2107(2)	34(1)

C(18)	11142(2)	4799(1)	5315(1)	27(1)
C(19)	10633(2)	7224(1)	2900(1)	21(1)
C(20)	11931(3)	7072(1)	2654(2)	37(1)
C(21)	10521(2)	7884(1)	3025(1)	25(1)
C(22)	6090(3)	7504(1)	3508(2)	38(1)
C(23)	6801(3)	8045(1)	3861(2)	51(1)
C(24)	5788(4)	7546(2)	2658(2)	58(1)
C(25)	3240(2)	5463(1)	3185(1)	25(1)
C(26)	7592(2)	5034(1)	644(1)	17(1)
C(27)	7039(2)	5528(1)	121(1)	23(1)
C(28)	7893(3)	4494(1)	198(1)	26(1)
C(29)	9663(2)	3793(1)	4455(1)	23(1)
C(30)	4560(2)	6294(1)	4381(1)	23(1)
C(31)	6586(2)	4312(1)	5223(1)	22(1)
C(32)	7727(2)	4324(1)	4891(1)	22(1)
C(33)	8398(2)	3808(1)	4789(1)	22(1)
C(34)	7921(2)	3270(1)	4997(1)	26(1)
C(35)	6801(2)	3256(1)	5322(1)	28(1)
C(36)	6155(2)	3766(1)	5442(1)	26(1)
C(37)	5838(2)	4855(1)	5347(1)	23(1)
C(38)	5653(2)	5316(1)	4825(1)	23(1)
C(39)	4899(2)	5800(1)	4938(1)	24(1)
C(40)	4348(2)	5843(1)	5608(1)	28(1)
C(41)	4538(2)	5390(1)	6124(1)	31(1)
C(42)	5246(2)	4900(1)	5997(1)	28(1)
O(51)	3539(2)	6956(1)	6591(1)	31(1)
O(52)	5972(2)	7230(1)	5561(1)	25(1)
O(53)	10032(2)	6266(1)	9898(1)	26(1)
O(54)	7348(2)	6844(1)	11047(1)	27(1)
N(51)	3498(2)	6496(1)	8891(1)	23(1)
N(52)	4743(2)	7206(1)	8556(1)	20(1)
N(53)	4709(2)	7723(1)	7138(1)	20(1)
N(54)	6906(2)	7127(1)	6783(1)	21(1)
N(55)	8648(2)	5815(1)	7599(1)	18(1)
N(56)	8519(2)	6722(1)	8032(1)	19(1)
N(57)	8964(2)	7110(1)	9516(1)	22(1)
N(58)	6437(2)	7188(1)	9909(1)	25(1)
C(51)	4476(2)	6890(1)	9126(1)	21(1)
C(52)	3142(2)	6565(1)	8121(1)	22(1)

---

C(53)	3914(2)	7004(1)	7926(1)	21(1)
C(54)	4009(2)	7225(1)	7161(1)	22(1)
C(55)	5245(2)	7883(1)	6462(1)	19(1)
C(56)	6070(2)	7380(1)	6222(1)	19(1)
C(57)	7686(2)	6612(1)	6661(1)	19(1)
C(58)	8260(2)	6386(1)	7434(1)	18(1)
C(59)	9214(2)	5800(1)	8349(1)	19(1)
C(60)	9117(2)	6362(1)	8604(1)	18(1)
C(61)	9424(2)	6572(1)	9391(1)	20(1)
C(62)	8771(2)	7298(1)	10266(1)	22(1)
C(63)	7456(2)	7085(1)	10451(1)	22(1)
C(64)	5111(2)	6981(1)	9933(1)	24(1)
C(65)	4369(3)	7415(1)	10376(2)	37(1)
C(66)	3997(3)	7981(1)	9936(2)	35(1)
C(67)	3260(3)	7142(2)	10685(2)	56(1)
C(68)	2121(2)	6204(1)	7664(2)	29(1)
C(69)	6011(2)	8462(1)	6615(1)	22(1)
C(70)	5070(3)	8963(1)	6711(1)	27(1)
C(71)	6813(2)	8604(1)	5991(1)	26(1)
C(72)	8739(2)	6764(1)	6160(1)	21(1)
C(73)	9424(2)	6221(1)	5924(1)	27(1)
C(74)	9714(2)	7219(1)	6522(2)	26(1)
C(75)	9812(2)	5257(1)	8713(1)	22(1)
C(76)	8905(3)	7969(1)	10355(1)	26(1)
C(77)	10303(3)	8157(2)	10326(2)	45(1)
C(78)	8476(3)	8172(1)	11088(1)	31(1)
C(79)	3000(2)	6038(1)	9338(2)	26(1)
C(80)	8373(2)	5295(1)	7126(1)	20(1)
C(81)	4805(2)	4727(1)	8636(1)	18(1)
C(82)	4330(2)	5298(1)	8700(1)	19(1)
C(83)	3504(2)	5432(1)	9217(1)	20(1)
C(84)	3122(2)	4986(1)	9670(1)	23(1)
C(85)	3559(2)	4422(1)	9602(1)	28(1)
C(86)	4389(2)	4294(1)	9092(1)	24(1)
C(87)	5766(2)	4580(1)	8124(1)	20(1)
C(88)	6585(2)	5001(1)	7881(1)	17(1)
C(89)	7529(2)	4845(1)	7442(1)	19(1)
C(90)	7670(2)	4261(1)	7247(1)	22(1)
C(91)	6843(2)	3841(1)	7472(1)	27(1)

C(92)	5906(2)	4000(1)	7899(2)	27(1)
O(21)	7085(2)	7843(1)	8529(1)	26(1)
O(22)	8947(2)	6049(1)	1966(1)	31(1)
O(23)	4000(2)	3896(1)	1312(1)	32(1)
O(24)	1161(3)	5703(1)	1268(1)	77(1)

### 7.3 Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
AIBN	Azoisobutyronitril
ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
beob.	Beobachtet
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl
BINOL	2,2'-Bis(diphenylhydroxy)-1,1'-binaphthyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Boc <sub>2</sub> O	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
CD	Circular Dichroismus
CV	Cyclovoltammetrie
DB24C8	Dibenzyl[24]krone-8
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DNP	1,5-Dioxynaphthalen
ESI	Elektronensprayionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
Et <sub>3</sub> N	Triethylamin
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HR-MS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
INH	Inhibition
<i>i</i> PNEt <sub>2</sub>	<i>iso</i> -Propyldiethylamin
IR	Infrarot
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
Mel	Iodmethan
MeOH	Methanol

NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
P	Phosphat
<i>pH</i>	<i>Potentia Hydrogenii</i>
<i>pTsOH</i>	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
Ref	Referenz
RT	Raumtemperatur
SC	Säulenchromatographie
Smp	Schmelzpunkt
TBAF	Tetrabutylammoniumhexafluorborat
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TTF	Tetrathiofulvalen
UV	Ultraviolett
Vis	<i>Visible</i>
VT	variable Temperatur
XOR	exklusives Oder



## 7.4 Publikationsliste

- (1) Poster: *“Redox Control of Conformation in Biphenyl Systems”*  
(ISNA 13, 19.-24.07.2009, Luxemburg, Luxemburg)
- (2) *“Unidirectional Redox-Stimulated Movement around a C-C Single Bond”*  
Christina Tepper, Gebhard Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8643-8647.
- (3) Poster: *“Redox Controlled Rotation around a C-C Single Bond”*  
(SupraChem, 24.-25.02.2011, Essen, Deutschland)
- (4) Poster: *“Redox Controlled Unidirectional Rotation around a C-C Single Bond”*  
(ESOC 17, 10.-16.07.2011, Hersonissos, Kreta, Griechenland)
- (5) *“Toward unidirectional switches: 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridine and 2-(2-methoxyphenyl)pyridine derivatives as pH-triggered pivots”*  
Christina Tepper, Gebhard Haberhauer, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 977-985.

## **7.5 Lebenslauf**

Der Lebenslauf steht in der online Version nicht zur Verfügung!



## **7.6 Erklärung**

Ich erkläre hiermit des Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, im Oktober 2012

.....  
Christina Tepper

## 7.7 Danksagung

Zu guter Letzt möchte mich gerne bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt besonders Herrn Prof. Dr. G. Haberhauer für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Überlassung dieser interessanten Themenstellung. Vielen Dank für die freundliche fachliche Betreuung einschließlich vieler Diskussionen sowie für die Durchführung der DFT-Rechnungen.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. G. Jansen für die Übernahme des Koreferats danken.

Frau Prof. Dr. K. Stachelscheid danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Großer Dank gilt besonders Christine Kallweit, Constanze Wilch und Sascha Woitschetzki für die fachlichen Diskussionen sowie der Korrektur meiner Arbeit.

Für das angenehme Klima im Arbeitskreis möchte ich meinen Kollegen Wulf Engelen, Silvia Ernst, Christof Füten, Christine Kallweit, Helma Kallweit, Petra Schneider und Sascha Woitschetzki herzlich danken. Ohne sie wäre einiges sehr viel schwerer geworden. Auch Herrn Haberhauer möchte ich an dieser Stelle nochmals für das sehr gute Arbeitsklima danken.

Herrn Klaus Kowski möchte ich für die ständige Hilfsbereitschaft bei einfach jedem Anliegen danken.

Bei Frau Inge Reiter möchte ich mich für sämtliche organisatorischen Angelegenheiten bedanken.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann und Herrn Dr. Torsten Schaller bedanken.

Bei dem „Maseteam“ möchte ich mich für die Aufnahme der Massenspektren bedanken.

Meiner Schwester möchte ich für das schöne WG-Leben danken, das wir fast vier Jahre zusammen genießen durften.

Meinen besonderen Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen, da diese mir erst ein Hochschulstudium ermöglicht haben und immer hinter mir standen.

Danke auch an den Rest meiner wunderbaren Familie.

Bastian möchte ich dafür danken, dass er all die Jahre für mich da war und mich in meinem Handeln unterstützt hat sowie immer für aufbauende Worte sorgte.